

Teemu Lepistö

MUSTAN HIILEN JA PIENHIUKKASTEN KEUHKODEPOSOITUVAN PINTA-ALAN YHTEYS ERI KAUPUNKIYMPÄRISTÖISSÄ

Diplomityö

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta

Tarkastajat:

Tenure track -professori Topi Rönkkö

Yliopisto-opettaja Heino Kuuluvainen

Lokakuu 2020

TIIVISTELMÄ

Teemu Lepistö: Mustan hiilen ja pienhiukkasten keuhkodespositiivisen pinta-alan yhteys eri kaupunkiympäristöissä
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Lokakuu 2020

Kaupunki-ilman aerosolihiukkasten on havaittu aiheuttavan lukuisia eri sairauksia ja ennenaikaisia kuolemia. Varsinkin alle 2,5 mikrometrin kokoisten pienhiukkasten massapitoisuus ($PM_{2.5}$) on usein yhdistetty hiukkasten negatiivisten terveysvaikutusten kanssa. On kuitenkin havaittu, että $PM_{2.5}$ -pitoisuuden ja paikallisen kuolleisuuden välinen korrelaatio vaihtelee eri kaupungeissa, mikä viittaa siihen, että pelkästään pienhiukkasten massapitoisuus ei selitä hiukkasten aiheuttamia terveyshaittoja. Hiukkasten keuhkodespositiivinen pinta-ala LDSA (engl. Lung deposited surface area) on käsite, jonka avulla pyritään arvioimaan ihmisten keuhkoihin päätyvien hiukkasten pinta-alaa mittausympäristöissä. Pinta-alan käsittelyä tukee ajatus siitä, että hiukkasten myrkyllisyyttä voisi selittää niiden pinnalla olevien yhdisteiden vuorovaikutus ihmisen keuhkorakkuloissa.

Tässä diplomityössä tutkittiin mustan hiilen eli nokihiukkasten massapitoisuuden (BC) ja eri kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksien välistä yhteyttä. Hypoteesina oli, että BC-pitoisuudet korreloisivat voimakkaasti LDSA-pitoisuuksien kanssa, sillä sekä mustan hiilen hiukkasten lukumääräkokojakautuman että LDSA-kokojakautuman huiput ovat suunnilleen samassa hiukkaskoossa. Tällöin mustan hiilen hiukkaset voisivat kuljettaa sen pinnalle tiivistyneitä terveydelle haitallisia yhdisteitä tehokkaasti ihmisten keuhkoihin. BC-pitoisuuksien on havaittu korreloivan negatiivisten terveysvaikutusten kanssa vahvemmin kuin kaikkien pienhiukkasten massapitoisuuden. LDSA:n ja mustan hiilen välinen yhteys voisi siis antaa uuden näkökulman mustan hiilen terveysvaikutusten selittämiseksi.

Tässä työssä suoritettiin ulkoilmamittauksia Suomen pääkaupunkiseudulla kolmessa eri kaupunkiympäristössä, joita olivat kaupunkikeskustan katukuilu, vilkasliikenteinen moottoritie sekä satama. Mustan hiilen keskimääräisen osuuden ympäristöjen LDSA-pitoisuuksissa havaittiin olevan katukuiluympäristössä 32,6 %, moottoritieympäristössä 36,0 % ja satamassa 40,6 %. Vastaavasti mustan hiilen osuus alle mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuudesta oli katukuilussa 14,3 %, moottoritieellä 14,6 % ja satamassa 7,3 %. Satama-alueella mustan hiilen pitoisuuden yhteys LDSA-pitoisuuden kasvuun oli jopa 40-80 % suurempi kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä. Tämän havaittiin johtuvan osittain satama-alueen laivaliikenteestä. Kaikkiaan mustan hiilen ja LDSA:n välisen yhteyden havaittiin liittyvän vahvasti päästöjen ikääntymiseen, sillä mittausympäristöjen primäärien hiukkasten lukumääräkokojakautumissa ei havaittu merkittäviä eroavaisuuksia.

Työn tulokset osoittavat, että mustan hiilen päästöt vaikuttavat merkittävästi kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksiin. Työn tulosten perusteella LDSA voisikin olla hyvä mittari kaupunkien ilmanlaadun monitorointiin, sillä se ottaa mustaan hiileen liittyvät tekijät paremmin huomioon kuin hiukkasten massapitoisuus. Työn tulokset korostavat myös kaupunkien BC-pitoisuuksien monitoroinnin tärkeyttä.

Avainsanat: musta hiili, keuhkodespositiivinen pinta-ala, pienhiukkaset, kaupunkiympäristö, hiukkasten terveysvaikutukset

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Teemu Lepistö: Connection between ambient black carbon and lung deposited surface area concentrations in different urban environments

Master of Science Thesis

Tampere University

Master's Degree Programme in Science and Engineering

October 2020

Urban air particulate matter, especially fine particulate matter ($PM_{2.5}$), has been linked with premature deaths and several diseases. However, the correlation between $PM_{2.5}$ concentration and premature deaths seems to vary in different cities and environments, which indicates that other metrics than $PM_{2.5}$ are also needed to understand the health effects of fine particles better. Lung deposited surface area (LDSA) is a metric developed to estimate surface area concentration of particles deposited in the alveolar region of the human lungs. The idea is that the health effects caused by particles might depend on the compounds that have condensed on particle surface.

In this thesis, the connection between ambient black carbon and lung deposited surface area concentrations was studied in different urban environments. It has been found that the peak sizes of soot particle number size distributions and LDSA size distributions are relatively close to each other, which suggests that ambient black carbon might significantly affect the LDSA concentrations in urban environments. It has been observed that black carbon mass concentration (BC) correlates stronger with the negative health effects than for example the $PM_{2.5}$ concentration. Thus, the connection between BC and LDSA might explain this correlation with the negative health effects.

In this work, an outdoor measurement campaign was held in Helsinki metropolitan area. Measurements were done in three different urban environments, which were a street canyon in the city centre, a motorway and a harbour area. It was found that the fraction of LDSA concentration that is connected to ambient black carbon emissions was 32,6 % in street canyon environment, 36,0 % in motorway and 40,6 % in harbour area. In comparison with mass concentration of particles smaller than one micron, the fractions were 14,3 %, 14,6% and 7,3 %, respectively. Equal BC concentration caused 40 - 80 % higher LDSA concentration in harbour area than in the traffic environments. The difference between these environments seemed to originate from the ship emissions. In all, the connection between LDSA and BC was depended on emission aging and particle growth as the size distributions of primary particles in these environments were similar.

The results of this work show that black carbon emission clearly affect the LDSA concentrations in urban environments. This observation emphasizes the importance of LDSA as a metric in the air quality monitoring in urban environments as it considers the effects of ambient black carbon better than the mass concentration of particles. The results also show the importance of BC concentration monitoring in urban environments.

Keywords: black carbon, lung deposited surface area, particulate matter, urban environment, particle health effects

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratoriossa. Työ on saanut rahoitusta Euroopan unionin tutkimuksen ja innovoinnin Horizon 2020 -puiteohjelman TUBE-hankkeesta (sopimus No 814978). Lisäksi diplomityö on osa BC Footprint -projektia (530/31/2019), jonka on rahoittanut Business Finland sekä projektiin osallistuvat yritykset.

Haluan kiittää työn tarkastajia Topi Rönkköä ja Heino Kuuluvaista työn ohjauksesta ja kommenttien antamisesta. Erityisesti haluan kiittää Topia luottamuksesta ja mahdollisuudesta päästä tekemään tutkimustyötä jo opintojen alkuvaiheessa. Aerosolifysiikan laboratoriossa työskentely on tarjonnut useita mielenkiintoisia työtehtäviä ja haasteita, joista olen oppinut paljon.

Lisäksi haluan kiittää kaikkia työn mittauksissa mukana olleita henkilöitä. Mittauskampanjasta ei olisi tullut mitään ilman osaavaa ja motivoitunutta mittausporukkaa. Erityisesti Henna Lintusaarella oli suuri rooli työn mittauskampanjan suunnittelussa. Lisäksi kiitos kuuluu koko aerosolifysiikan laboratorion henkilökunnalle, jolta olen saanut paljon oppia hiukkasten ihmeellisestä maailmasta edellisen reilun kolmen vuoden aikana.

On lähes uskomatonta, kuinka nopeasti aika fuksivuodesta tähän pisteeseen on lopulta mennyt. Kiitos kaikille, jotka ovat olleet opiskeluvuosien aikana mukana tekemässä laskuharjoituksia, ryhmätöitä, järjestötoimintaa, bänditoimintaa tai ollut mukana vapaa-ajan aktiviteeteissa. Kiitos Hiukkaselle, jonka kiltahuoneessa ja tapahtumissa on tullut vietettyä suhteellisen paljon aikaa viime vuosina. Kiitos kaikille kavereille, jotka ovat pitäneet huolta siitä, että aina välillä tulee pidettyä myös hauskaa. Ilman teitä opiskeluaika olisi ollut huomattavasti tylsempää ja vaikeampaa.

Suuri kiitos perheelleni ja läheisilleni tuesta ja turvasta sekä opiskelujen että koko elämän aikana. Erityinen kiitos kuuluu rakkaalle avovaimolleni Sinille, joka on tukenut ja kannustanut minua sekä työn aikana että sen ulkopuolella.

Tampereella, 28. lokakuuta 2020

Teemu Lepistö

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	1
2	Aerosolihiukkaset kaupunkiympäristöissä	3
2.1	Hiukkaskokojakaumien ominaisuudet	3
2.1.1	Kokojakauman moodit	5
2.2	Hiukkaspäästöjen lähteet, ikääntyminen ja haihtuvuus	5
2.2.1	Päästöjen synty ja ikääntyminen	6
2.2.2	Hiukkasten haihtuvuus	7
2.3	Satama- ja liikenneympäristöt	8
2.3.1	Liikenneympäristöt	8
2.3.2	Satama	10
2.4	Musta hiili	11
3	Hiukkasten terveysvaikutukset	13
3.1	Hiukkasten terveyteen vaikuttavat tekijät	13
3.1.1	Hiukkasten hengitystiedepositio	13
3.2	Mustan hiilen terveysvaikutukset	16
4	Aerosolihiukkasten mittausten menetelmät	17
4.1	Diffuusiovaraaja	17
4.1.1	Sähköinen alipaineimpaktori eli ELPI+	18
4.1.2	Sähköiset hiukkasanturit	22
4.2	Etalometri	22
4.3	Kiinteiden hiukkasten mittaaminen	24
4.4	Hiukcashäviöt	25
4.4.1	Näytelinjan läpäisytehokkuus	25
4.4.2	Termoforeettiset häviöt	27
5	Työn ulkoilmamittaukset ja tulosten käsittely	28
5.1	Näytteenotto ja mittalaitteisto	28
5.1.1	Näytelinjaston häviöt	29
5.2	Mittauspaikat	30
5.3	Tulosten käsittely	34
6	Tulokset	36
6.1	LDSA ja musta hiili eri ympäristöissä	36
6.2	LDSA:n ja mustan hiilen välinen yhteys	40
6.2.1	LDSA:n ja BC:n suora korrelaatio	41
6.2.2	Kiinteiden hiukkasten pinta-alan vaikutus	43

6.2.3	Mustan hiilen osuus LDSA-pitoisuudesta eri ympäristöissä	47
6.3	Ajomittaukset	50
6.4	Laitevertailu	52
6.5	Virhelähteiden arviointi	56
7	Yhteenveto	58
	Lähteet	61
Liite A	Stationäärimittaukset	68
Liite B	Ajomittaukset	71
Liite C	ELPI+ -laitteiden vertailu	73
Liite D	Kuvia työn ulkoilmamittauksista	75

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BC	Mustan hiilen massapitoisuus (engl. Black carbon)
LDSA	Hiukkasten keuhkodepositoituva pinta-ala (engl. Lung deposited surface area)
NCA	Alle 3 nm nanoklustereista muodostuva aerosoli (engl. Nanocluster aerosol)
PM ₁	Alle mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuus (engl. Particulate matter)
PM _{2.5}	Alle 2,5 mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuus (engl. Particulate matter)
PM ₁₀	Alle 10 mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuus (engl. Particulate matter)
AE33	Mustan hiilen massapitoisuuden mittalaite etalometri AE33
ATMo-Lab	Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratorion mobiililaboratorio (engl. Aerosol and Trace gas Mobile Laboratory)
ELPI+	Sähköinen alipaineimpaktori (engl. Electrical low pressure impactor)
EU	Euroopan unioni
HSY	Helsingin seudun ympäristöpalvelut
TAU	Tampereen yliopisto (engl. Tampere University)
TUNI	Tampereen korkeakouluuyhteisö (engl. Tampere Universities)
TUBE	TUBE-projekti (engl. Transport derived Ultrafines and the Brain Effects)
ATN	Valon vaimentuminen hiukkasten aiheuttaman absorption myötä (engl. Attenuation)
<i>B</i>	Hiukkasten aiheuttama pinnan kuormitus AE33-laitteessa
<i>I</i>	Valon intensiteetti
<i>S</i>	AE33:n filtterinauhan tarkasteltavan osan pinta-ala
α	Ångströmin eksponentti
<i>k</i>	AE33:n kuormitusparametri

λ	Valon aallonpituus
σ_b	Mustan hiilen massan absorptio pinta-ala
σ	Aerosolin optinen tiheys
ζ	AE33:n virtauksen vuotokerroin
I_e	Sähkövirta
N	Hiukkasten lukumääräpitoisuus
Pn	Varaajan tehokkuus
Q	Näytteen tilavuusvirtaus
e	Alkeisvaraus ($1,6022 \times 10^{-19}$ C)
β	ELPI+ -laitteen mittaaman sähkövirran ja näytteen LDSA-pitoisuuden välinen vastekerroin
D	Diffuusiokerroin
K	Termoforeesikerroin
Sh	Sherwoodin luku
Stk	Stokesin luku
U	Näytevirtauksen nopeus
d	Näyteputken sisähalkaisija
ϵ	Termi, jota hyödynnetään hiukkasten gravitaatiohäviöiden laskemisessa
k_b	Boltzmannin vakio
μ_a	Ilman dynaaminen viskositeetti
μ	Dynaaminen viskositeetti
η_{dif}	Diffuusion huomioiva hiukkasten läpäisytehokkuus näytelinjastossa
η_{grav}	Gravitaation huomioiva hiukkasten läpäisytehokkuus näytelinjastossa
η_{mutka}	Mutkissa syntyvät inertiahäviöt huomioiva hiukkasten läpäisytehokkuus näytelinjastossa
η_{tot}	Hiukkasten kokonaisläpäisytehokkuus näytelinjastossa
ϕ	Näytelinjan mutkan kaartumiskulma
ρ_a	Ilman tiheys
θ	Näytelinjan kallistuskulma
v_{th}	Hiukkasen termoforeettinen nopeus

v_{ts}	Hiukkasen terminen asettumisnopeus
ξ	Termi, jota hyödynnetään hiukkasten diffuusiohäviöiden laskemisessa
A	Hiukkasen pinta-ala
C_c	Cunninghamin liukukorjauskerroin
DF_{al}	Hiukkasten depositiotehokkuus keuhkorakkuloiden alueelle
χ	Hiukkasen muotokerroin
d_a	Hiukkasen aerodynaaminen koko
d_m	Hiukkasen liikkuvuuskoko
d_p	Hiukkaskoko
ρ	Hiukkasen tiheys
T_0	Lämpötila hiukkasen välittömässä läheisyydessä
T	Väliaineen lämpötila
∇T	Lämpötilagradientti hiukkasen välittömässä läheisyydessä
CO_2	Hiilidioksidi
CO	Hiilimonoksidi eli häkä
NO_x	Typen oksidit
SO_2	Rikkidioksidi

1 JOHDANTO

Ilmakehän aerosolihiukkaset vaikuttavat oleellisesti kaupunkien ilmanlaatuun. Esimerkiksi ajoneuvoliikenne aiheuttaa merkittäviä hiukkaspäästöjä kaupungeissa (Zhu et al. 2002; Pirjola et al. 2017; Rönkkö et al. 2017; Hietikko et al. 2018). Hiukkaspäästöjen on havaittu aiheuttavan ennenaikaisia kuolemia sekä lisäävän useita erilaisia sairauksia, kuten esimerkiksi sydän- ja verisuonitauteja (Dockery et al. 1993; Burnett et al. 2014; Lelieveld et al. 2015). Terveysvaikutusten lisäksi aerosolihiukkasilla on suuri vaikutus ilmastoon, sillä aerosolihiukkaset vaikuttavat Maapallon säteilytasapainoon.

Aerosolihiukkasten ja erityisesti halkaisijaltaan alle 2,5 mikrometrin kokoisten pienhiukkasten pitoisuuksia monitoroidaan useissa kaupungeissa yleensä hiukkasten massapitoisuuden avulla. Pienhiukkasten aiheuttama terveysriski yhdistetäänkin usein juuri pienhiukkasten massapitoisuuteen ($PM_{2.5}$). Myös pienhiukkaspitoisuuksien rajoitukset koskevat usein massapitoisuutta (Gemmer ja Xiao 2013). Kuitenkin, vaikka pienhiukkasten negatiiviset terveysvaikutukset ovat tunnettuja, syyt niiden taustalla ovat edelleen epäselvät. Esimerkiksi $PM_{2.5}$ -pitoisuuden ja kuolleisuuden välisen korrelaation voimakkuuden on havaittu vaihtelevan eri kaupungeissa (Li et al. 2019). Tämä viittaa siihen, että pelkästään hiukkasten massapitoisuus ei riitä selittämään hiukkasten negatiivisia terveysvaikutuksia.

On havaittu, että hiukkasten pinta-alan pitoisuus saattaisi korreloida hiukkasten negatiivisten terveysvaikutusten kanssa voimakkaammin kuin hiukkasten massapitoisuus (Brown et al. 2001; Oberdörster et al. 2005). Pinta-alan tarkastelua tukee esimerkiksi se, että päästöjen ikääntyessä hiukkasten pinta hapettuu ja hiukkasten pinnoille saattaa tiivistyä myrkyllisiä kaasumaisia yhdisteitä. Tällöin hiukkasten pinta-alalla olisi vaikutusta vuorovaikutuksen voimakkuuteen ihmisen elimistössä. Eräs mittari, joka hyödyntää juuri hiukkasten pinta-alan tarkastelua hiukkasten terveysvaikutusten arvioinnissa, on hiukkasten keuhkodeposituva pinta-ala LDSA (engl. Lung deposited surface area). Yksi oleellinen ero LDSA:n ja massapitoisuuden välillä on se, että kaupunkiympäristössä LDSA painottuu usein halkaisijaltaan noin 100 nm kokoisiin hiukkasiin, kun taas massapitoisuus painottuu vielä suurempiin hiukkaskokoihin (Kumar et al. 2010; Kuuluvainen et al. 2016).

Mustan hiilen hiukkaset eli nokihiukkaset syntyvät palamisprosesseissa epätäydellisen palamisen seurauksena. Mustan hiilen pitoisuudet ovatkin usein korkeita ajoneuvoliikenneympäristöissä (Singh et al. 2018). Lisäksi myös puunpoltto aiheuttaa merkittäviä mus-

tan hiilen päästöjä (Helin et al. 2018). Kaupunkiympäristössä mustan hiilen on arvioitu kattavan pienhiukkasten massapitoisuudesta noin 5-13 % (Korhonen et al. 2019). Mustan hiilen hiukkasten massapitoisuuden on havaittu korreloivan negatiivisten terveysvaikutusten kanssa voimakkaammin kuin muiden pienhiukkasten massapitoisuuden (Janssen et al. 2011). Tämä viittaa siihen, että mustan hiilen päästöjen vaikutusta kaupunkiympäristöissä pitäisi tarkkailla myös muilla tavoin. Terveysvaikutusten lisäksi mustan hiilen tutkiminen on ajankohtaista myös sen ilmastovaikutusten takia, sillä musta hiili lämmittää ilmastoa (Timonen et al. 2019).

Tässä työssä pyritään selvittämään mustan hiilen päästöjen ja eri kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksien välistä yhteyttä. Kaupungissa mustan hiilen hiukkasten pitoisuus on usein suurimmillaan noin 50-200 nm kokoalueella, mikä vastaa kooltaan myös LDSA-kokojakauman huippukohtaa. On siis oletettavaa, että mustan hiilen hiukkasilla olisi huomattavasti suurempi vaikutus kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuteen kuin hiukkasten massapitoisuuteen. Tämä yhteys tarkoittaisi sitä, että hiukkasten pinnoille tiivistyvät myrkylliset kaasumaiset yhdisteet voisivat kulkeutua mustan hiilen hiukkasten mukana tehokkaammin keuhkoihin kuin muiden hiukkasten pinnoilla. Tämä puolestaan voisi selittää, minkä takia mustan hiilen massapitoisuus korreloi voimakkaammin terveyshaittojen kanssa kuin muiden hiukkasten massapitoisuus.

Mustan hiilen ja LDSA-pitoisuuden yhteyden lisäksi tässä työssä tutkitaan näiden pitoisuuksia eri kaupunkiympäristöissä. Tässä työssä tarkasteltavat kaupunkiympäristöt ovat kaupunkikeskusta, moottoritie ja satama-alue. Nämä ympäristöt sijaitsevat pääkaupunkiseudulla, jossa mittaukset suoritettiin elokuussa 2019. Kaupunkikeskustan mittaukset suoritettiin katukuilu ympäristössä Mäkelänskadulla, moottoritieympäristön mittaukset Länsiväylän vieressä Espoossa ja satamamittaukset Länsisatamassa. Tämän lisäksi mittauksia suoritettiin myös ajamalla. Tämä työ ja sen mittaukset kuuluvat sekä BC Footprint että TUBE -projekteihin.

Tämän työn ensimmäisissä luvuissa perehdytään kaupunkiaerosolin tyypillisiin ominaisuuksiin sekä hiukkasten terveysvaikutuksiin. Luvussa 4 käydään läpi työn mittausten kannalta oleellisia mittausten menetelmiä. Luvussa 5 on esitetty työn mittausten käytännön järjestelyt, kuten mittausympäristöt ja näytteenotto. Lisäksi luvussa perehdytään tulosten käsittelyssä huomioitaviin tekijöihin. Lopuksi esitellään työn mittausten tulokset ja arvioidaan, kuinka ne vastaavat tutkimuskysymykseen mustan hiilen ja LDSA-pitoisuuksien välisestä yhteydestä. Lisäksi arvioidaan tulosten merkittävyyttä sekä pohditaan mahdollisia jatkotutkimusmahdollisuuksia.

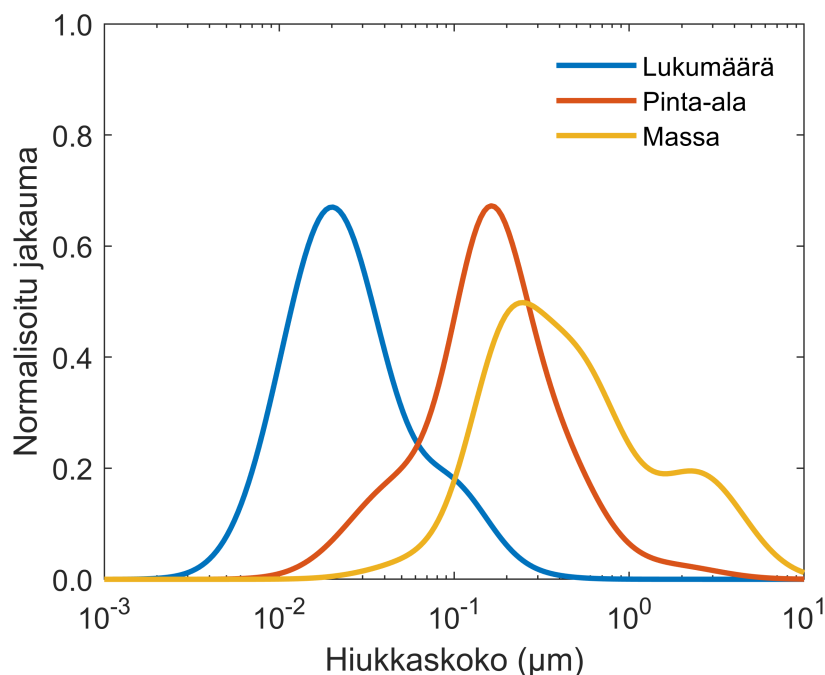
2 AEROSOLIHUUKKASET KAUPUNKIYMPÄRISTÖISSÄ

Kaupunki-ilma on aerosolitutkimuksen kannalta tärkeä mittauskohde. Kaupungissa yhdistyvät useat hiukkaspäästöjä aiheuttavat päästölähteet, sekä näille päästöille altistuva suuri ihmisjoukko. Yksi esimerkki kaupunkiympäristön hiukkaspäästölähteistä on ajoneuvoliikenne (Zhu et al. 2002; Pirjola et al. 2017; Rönkkö et al. 2017; Hietikko et al. 2018). Kaikki kaupungin hiukkaset eivät kuitenkaan ole peräisin kaupungin omista lähteistä. Kaupunkiympäristön aerosoli onkin sekoitus luonnon ja ihmisperäisten lähteiden aerosoleja. Kaupungin ilmanlaatuun voi vaikuttaa merkittävästi myös kaukokulkeutunut hiukkaspäästö, joka voi olla peräisin esimerkiksi energiantuotannosta tai laivaliikenteestä (Viana et al. 2014; Pirjola et al. 2017). Kaupunkiympäristön hiukkasten ominaisuudet vaihtelevat muun muassa niihin liittyvien päästölähteiden mukaan. Tässä luvussa tutustutaan kaupunkiaerosolin tyypillisiin ominaisuuksiin ja päästölähteisiin. Lisäksi tutustaan siihen, kuinka näitä voidaan havaita aerosolimittauksissa.

2.1 Hiukkaskokojakaumien ominaisuudet

Aerosolihiukkasia on ilmassa hyvin laajalla kokoalueella ja hiukkaskoot vaihtelevat nanometreistä mikrometreihin. Hiukkaskoon kasvaessa myös hiukkasten vaikutusmekanismit muuttuvat. Hiukkaskokojakaumat esittävät mitattavan aerosolin ominaisuuksia hiukkaskoon funktiona. Tämä tarkasteltava ominaisuus voi esimerkiksi olla hiukkasten lukumäärä, jolloin mitattusta kokojakaumasta saadaan selville eri kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuus. Koska mitattava kokoalue on laaja, kokojakaumat esitetään usein logaritmisesti hiukkaskoon funktiona. Tällöin jakaumassa esitetyt tietyn kokovälin pitoisuudet jaetaan $d\log d_p$ -arvolla, joka on kokovälin ylä- ja alarajan erotuksen 10-kantainen logaritmi. Tällöin pitoisuudet eri kokoluokissa ovat suoraan verrattavissa keskenään tarkastelemalla kokojakauman eri piikkien pinta-alaa. Esimerkiksi hiukkasten lukumääräkokojakauma esitetään usein muodossa $dN/d\log d_p$, jossa dN kertoo hiukkasten lukumääräpitoisuuden kokovälillä. Esimerkki tyypillisestä kaupunkiympäristössä mitattusta hiukkasten lukumääräkokojakaumasta (Kumar et al. 2010) on esitetty kuvassa 2.1.

Kun tarkastellaan kuvan 2.1 lukumääräkokojakaumaa, havaitaan, että suurin osa kaupunkiympäristön hiukkasista on alle 100 nm kokoluokassa. Hiukkasten lukumääräpitoisuus ei kuitenkaan ole aina riittävä mittari arviomaan aerosolihiukkasten ominaisuuksia.



Kuva 2.1. Tyypillinen kaupungissa mitattu hiukkasten lukumääräkokojakauma. Kuvassa myös samalle jakaumalle laskettu hiukkasten pinta-alan ja massan kokojakauma (lukumääräjakauma mukaillen Kumar et al. 2010).

Lukumääräpitoisuuden rinnalle tarvitaankin myös muita tarkasteltavia suureita. Näitä suureita voivat olla esimerkiksi hiukkasten kokonaispinta-alan pitoisuus tai massapitoisuus. Tällöin on huomioitava, että eri kokoisten hiukkasten vaikutus mitattavaan suureeseen vaihtelee huomattavasti. Tätä voidaan havainnollistaa kuvan 2.1 hiukkaskokojakaumien avulla. Esimerkiksi kuvan massakokojakaumasta voidaan havaita, että hiukkasten massapitoisuuteen vaikuttaa enimmäkseen vain suurimmat hiukkaset, vaikka näiden osuus kaikkien hiukkasten lukumäärästä on hyvin pieni. Aerosolimittauksissa onkin tärkeää tarkastella useita eri suureita, jotta mitattavasta aerosolista saadaan mahdollisimman tarkka käsitys. Kaupungissa hiukkaspitoisuuksia monitoroidaan usein mittaamalla hiukkasten massapitoisuutta. $PM_{2.5}$ (engl. Particulate matter) kuvaa alle $2,5 \mu m$ kokoisten pienhiukkasten massakonsentraatiota ja PM_{10} kuvaa alle $10 \mu m$ kokoisten hengitettävien hiukkasten massakonsentraatiota. Nämä ovat tärkeitä työkaluja eri kaupunkien ilmanlaadun arvioinnissa ja vertailussa, mutta kuten todettua, nämä kuvaavat ympäristön hiukkasten ominaisuuksia vain rajallisesti. Hiukkasten kokojakaumat ovatkin tärkeitä työkaluja ympäristön hiukkasten tarkempaan analysointiin. Hiukkaskokojakaumien avulla voidaan esimerkiksi arvioida hiukkasten päästölähteitä tai kemiallisia ominaisuuksia, sillä ne ovat usein yhteydessä hiukkasten kokoon.

2.1.1 Kokojakauman moodit

Kun tarkastellaan kuvan 2.1 kokojakaumia, havaitaan, että ne koostuvat useammista piikeistä, jotka näyttäisivät noudattavan logaritmista normaalijakaumaa, eli log-normaalijakaumaa. Esimerkiksi kuvan lukumääräkokojakaumaan voisi sovittaa kaksi log-normaalijakaumaa, joista ensimmäisen huippu olisi noin 20 nm kohdalla ja toisen vajaan 100 nm kohdalla. Näitä kokojakaumiin sovitettavia jakaumia kutsutaan moodeiksi. Moodit ovat hyviä työkaluja hiukkaskokojakaumien analysointiin, sillä tietyn moodin hiukkasilla on usein ominaisen kokoalueen lisäksi tietty lähde ja kemiallinen koostumus. Moodeille ei ole määritetty tarkkaa kokoaluetta, vaan rajat määritetään yleensä mitatun jakauman perusteella, sillä ympäristö ja päästölähde vaikuttavat moodien ominaisuuksiin (Kumar et al. 2010).

Tyypillisesti kaupunkiympäristöissä mitatut hiukkaskokojakaumat voidaan jakaa kolmeen moodiin. Nämä moodit ovat nukleaatiomoodi, akkumulaatiomoodi ja karkeamoodi (Kumar et al. 2010). Nukleaatiomoodin hiukkaset ovat tuoreita juuri päästölähteistä vapautuneita tai ilmakehässä muodostuneita hiukkasia. Nämä hiukkaset ovat tyypillisesti myös kooltaan pieniä. Nukleaatiomoodi on lukumäärällisesti yleensä merkittävin hiukkasmoodi päästölähteiden läheisyydessä. Kuvassa 2.1 nukleaatiomoodi on havaittavissa 20 nm kohdalla olevasta piikistä. Akkumulaatiomoodi on puolestaan havaittavissa noin 100 nm koossa. Päästölähteiden läheisyydessä akkumulaatiomoodin hiukkasten yhteydessä käytetään usein termiä nokimoodi. Tämä johtuu siitä, että päästölähteissä muodostuneet mustan hiilen hiukkaset, eli nokihiukkaset, ovat usein akkumulaatiomoodin kokoalueella. Tässä työssä mustan hiilen hiukkasia käsitellään selkeyden vuoksi akkumulaatiomoodin hiukkasina, sillä se kuvaa näiden käyttäytymistä kaupunkiympäristöissä parhaiten. Akkumulaatiomoodin hiukkaset säilyvät ympäristössä tyypillisesti pidempiä aikoja kuin muut hiukkaset. Karkeamoodin hiukkasiksi luokitellaan usein yli 1 µm kokoiset hiukkaset. Karkeamoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus on usein hyvin pieni verrattuna nukleaatiomoodin tai akkumulaatiomoodin hiukkasiin, mutta suuren massansa myötä ne yleensä vaikuttavat massakokojakaumaan, kuten kuvasta 2.1 voidaan havaita. (Kumar et al. 2010)

Kaupunkiympäristöissä nukleaatiomoodin ja akkumulaatiomoodin hiukkaset ovat yleisiä esimerkiksi liikenteen aiheuttamien päästöjen takia (Pirjola et al. 2017). Karkeamoodin hiukkaset voivat puolestaan olla peräisin esimerkiksi hiekkapölystä (Johansson et al. 2007). Seuraavissa kappaleissa tutustutaan varsinkin nukleaatiomoodin ja akkumulaatiomoodin hiukkasten esiintymiseen kaupunkiympäristöissä.

2.2 Hiukkaspäästöjen lähteet, ikääntyminen ja haihtuvuus

Aerosolihiukkasia syntyy sekä luonnollisissa että ihmisperäisissä lähteissä. Tässä osiossa keskitytään ihmisperäisten aerosolihiukkasten syntyyn ja ikääntymiseen ilmakehässä. Lisäksi tutustutaan näiden hiukkasten haihtuvuuteen.

2.2.1 Päästöjen synty ja ikääntyminen

Hiukkaspäästöjä voidaan luokitella niiden syntymekanismien mukaan. Suoraan päästölähteestä ilmakehään päätyneitä hiukkasia kutsutaan primääreiksi hiukkasiksi, kun taas vasta ilmakehässä muodostuneita hiukkasia kutsutaan sekundääreiksi hiukkasiksi. Sekundäärit hiukkaset syntyvät, kun päästölähteestä vapautuneet kaasumaiset yhdisteet hapettuvat ilmakehän vaikutuksesta, minkä jälkeen ne voivat tiivistyä hiukkasiksi erilaisten kemiallisten reaktioiden myötä (Kanakidou et al. 2005). Esimerkiksi rikkidioksidin (SO_2) tai typen oksidien (NO_x) päästöt voivat aiheuttaa sekundäärisiä hiukkaspäästöjä (Karjalainen et al. 2016). Sekundäärisissä hiukkasissa onkin usein suuri pitoisuus esimerkiksi sulfaatteja tai nitraatteja (Jimenez et al. 2009; Gentner et al. 2017). Sekundäärien hiukkasten nukleaatio voi tapahtua sekä homogeenisesti että heterogeenisesti. Heterogeenisessä nukleaatiossa kaasumaiset yhdisteet tiivistyvät olemassa olevien primäärien hiukkasten pinnoille, kun taas homogeenisessä nukleaatiossa nämä yhdisteet muodostavat uusia hiukkasia ilman valmista tiivistymisydintä (Kanakidou et al. 2005). Primäärien ja sekundäärien hiukkasten lisäksi päästölähteen hiukkaset voidaan luokitella myös viivästyneiksi primääreiksi hiukkasiksi. Nämä syntyvät päästölähteen ulkopuolella aerosolin viilentymisen ja laimentumisen yhteydessä (Rönkkö et al. 2013). Tämä prosessi on kuitenkin niin nopea, ettei ilmakehä ole vielä ehtinyt vaikuttamaan päästöihin, jolloin kyseessä ei ole sekundääri hiukkanen.

Kuten todettua, hiukkasten kokojakauman nukleaatiomoodi on havaittavissa päästölähteiden läheisyydessä. Nukleaatiomoodin hiukkaset koostuvat juuri päästölähteistä vapautuneista primääreistä hiukkasista tai viivästyneistä primääreistä hiukkasista (Kumar et al. 2010; Rönkkö et al. 2013). Nukleaatiomoodi on kuitenkin lyhytikäinen ja päästön ikäntyessä se vähitellen katoaa (Kumar et al. 2010). Tämä johtuu siitä, että nukleaatiomoodin hiukkaset kasvavat nopeasti suuremmiksi hiukkasiksi. Hiukkaset kasvavat esimerkiksi törmäilemällä keskenään (Kanakidou et al. 2005). Onkin yleistä, että nukleaatiomoodin hiukkaset törmäävät akkumulaatiomoodin hiukkasten kanssa, jolloin hiukkaslukumäärää tarkasteltaessa nukleaatiomoodin hiukkanen katoaa (Kumar et al. 2010). Lisäksi kaasumaisten yhdisteiden tiivistyminen nukleaatiomoodin hiukkasten pinnoille kasvattaa hiukkasia ja samalla muuttaa näiden kemiallista koostumusta (Rönkkö et al. 2007; Karjalainen et al. 2016). Näiden tekijöiden lisäksi nukleaatiomoodin hiukkaset törmäävät tehokkaasti diffuusion myötä erilaisiin pintoihin, jolloin ne poistuvat hengitettävästä ilmasta (Kumar et al. 2010).

Merkittävä osa primääreistä hiukkasista esiintyy nukleaatiomoodia suuremmassa koossa. Esimerkiksi aiemmin mainittu musta hiili on yleinen palamisprosesseissa syntyvä hiukkanen, jonka hiukkaskoko on usein akkumulaatiomoodin kokoalueella (Kumar et al. 2010). Myös akkumulaatiomoodin hiukkaset kasvavat ikääntyessään edellä mainittujen tekijöiden avulla (Karjalainen et al. 2016). Nämä hiukkaset säilyvät ilmakehässä nukleaatiomoo-

din hiukkasia pidempään, sillä hiukkasia ilmakehästä poistavat mekanismit heikkenevät akkumulaatiomoodin kokoalueella. Akkumulaatiomoodin hiukkasten elinikä onkin usein pitkä verrattuna muihin hiukkasiin (Kumar et al. 2010).

Ikääntyneeseen aerosoliin liittyviä piirteitä ovat suurempi hiukkaskoko tuoreeseen hiukkaspäästöön verrattuna sekä sekundääristen hiukkasten muodostuminen (Rönkkö ja Timonen 2019). Esimerkki ikääntyneestä aerosolista on kaukokulkeutunut hiukkaspäästö. Kaukokulkeutuneet aerosolihiukkaset ovat usein tunnistettavissa suuresta akkumulaatiomoodin hiukkasten pitoisuudesta sekä useista hapettuneista yhdisteistä (Pirjola et al. 2017). Ikääntymisen vaikutukset ovat kuitenkin havaittavissa myös päästölähteiden läheisyydessä. Esimerkiksi moottoritien aiheuttamia päästöjä eri etäisyyksillä mitattaessa, havaitaan että keskimääräinen hiukkaskoko kasvaa etäisyyden mukana ja samalla nukleatiomoodi katoaa (Zhu et al. 2002). Myös samassa ympäristössä mitattu aerosoli saattaa iltaisin erota huomattavasti aamun tilanteesta, kun tuoreiden nukleatiomoodin hiukkasten osuus pienenee ja akkumulaatiomoodin hiukkasten osuus kasvaa (Mönkkönen et al. 2005). Mittauksissa onkin yleensä tarpeen tunnistaa eri lähteiden aiheuttamien suorien päästöjen lisäksi myös ikääntyneet ja epäsuorat päästöt. Yksi keino arvioida hiukkasten ominaisuuksia on niiden haihtuvuuden tutkiminen.

2.2.2 Hiukkasten haihtuvuus

Hiukkasten haihtuvuus kuvaa aerosolihiukkasten hiukkasfaasin pysyvyyttä. Haihtumattomat (engl. Low-volatile) hiukkaset ovat usein kiinteitä suoraan päästölähteessä syntyneitä primäärejä hiukkasia. Haihtuvat (engl. Volatile) aerosolihiukkaset voivat puolestaan esiintyä hiukkasfaasin lisäksi myös kaasufaasissa. Haihtuvien hiukkasten tiivistyminen hiukkasfaasiin saattaa tapahtua vasta myöhemmin ilmakehässä (Kanakidou et al. 2005). Esimerkiksi edellä mainitut viivästyneet primäärit hiukkaset ovat haihtuvia hiukkasia. Myös heterogeenisessä nukleaatiossa primäärien hiukkasten pinnoille tiivistyvät kaasumaiset yhdisteet ovat haihtuvia (Rönkkö et al. 2013). Hiukkasten haihtuvuutta voidaan tutkia esimerkiksi näytettä kuumentamalla, sillä kiinteät hiukkaset kestävät lämpökäsittelyn, kun taas haihtuvat yhdisteet eivät. Lämpökäsittelyssä kiinteiden ja haihtuvien hiukkasten rajana pidetään usein 300 Celsius-asteen lämpötilaa (Burtscher et al. 2001).

Tyypillisesti haihtumattomien hiukkasten kokojakauma eroaa kaikkien hiukkasten kokojakaumasta. Oletetusti kiinteiden hiukkasten lukumääräpitoisuus on pienempi, sillä haihtuvat hiukkaset eivät ole mukana mitatussa aerosolissa. Lisäksi kiinteiden hiukkasten kokojakauma keskittyy pienempiin hiukkaskokoihin (Wehner et al. 2004). Tämä johtuu siitä, että ilmakehän vaikutuksesta primäärien hiukkasten pinnoille kertynyt materiaali on haihtunut, jolloin jäljelle jää lähes alkuperäiset primäärit hiukkaset (Burtscher et al. 2001). Hiukkasten haihduttamisen avulla voidaankin arvioida päästöjen ikääntymisen vaikutusta mitattuun aerosoliin. On kuitenkin huomioitava, että haihtumattomien ja haihtuvien hiuk-

kasten kokojakaumien vertailu ei suoraan kerro hiukkasten ikääntymisen vaikutusta. Esimerkiksi haihtuvat viivästyneet primäärihiukkaset vaikuttavat vertailun tulokseen, vaikka niitä ei lasketa ikääntyneeksi aerosoliksi. Lisäksi yhdisteiden hapettuminen voi vaikuttaa hiukkasten haihtuvuuteen (Jimenez et al. 2009). Haihtuvuuden tutkiminen antaa kuitenkin suuntaa hiukkasten koostumuksesta ja ikääntymisestä eri ympäristöissä.

2.3 Satama- ja liikenneympäristöt

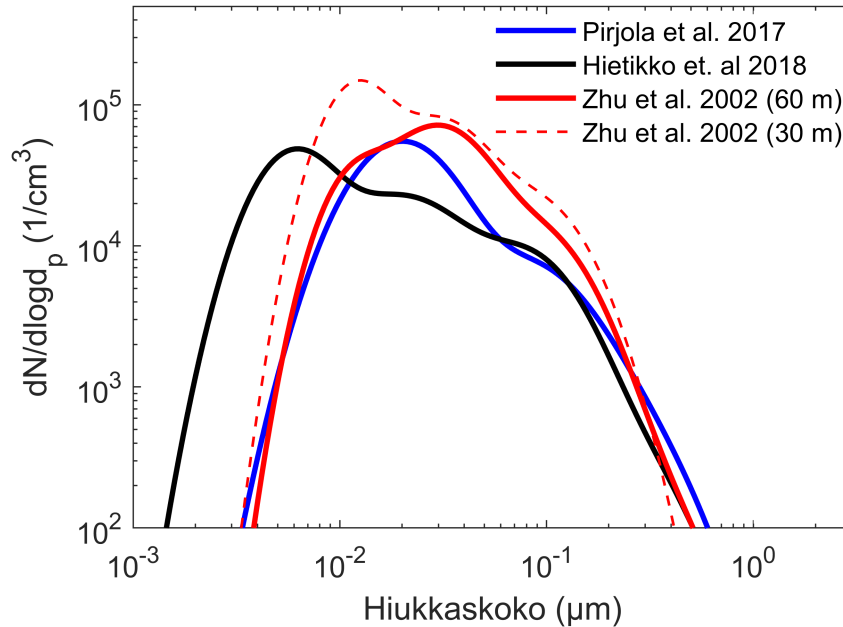
Eri ympäristöissä on erilaisia päästölähteitä ja siten erilaisia hiukkasia. Lisäksi tuoreiden ja ikääntyneiden hiukkasten osuudet voivat vaihdella ympäristön mukaan. Tässä työssä keskitytään erityisesti sekä ajoneuvoliikenneympäristöjen että satamaympäristön hiukkasten tutkimiseen. Seuraavaksi tutustutaan hiukkasten tyypillisiin ominaisuuksiin näissä ympäristöissä.

2.3.1 Liikenneympäristöt

Liikenneympäristöissä merkittävin yksittäinen päästölähde on ajoneuvoliikenne. Kuten todettua, liikenneympäristöissä hiukkasten lukumääräkokojakauma painottuu sekä nukleatiomoodin että akkumulaatiomoodin hiukkasiin. Näiden hiukkasmoodien lisäksi on havaittu, että liikenteestä vapautuu myös merkittävä määrä alle 3 nm kokoisia NCA-hiukkasia (engl. Nanocluster aerosol) (Rönkkö et al. 2017; Hietikko et al. 2018). Tuoreet liikenteen päästöt ovat pääsääntöisesti peräisin ajoneuvojen moottoreista tai jarruista (Rönkkö ja Timonen 2019).

Ajoneuvojen hiukaspäästöt koostuvat muun muassa hyvin pienistä ydinhiukkasista (engl. Core-particles), metalleista sekä mustasta hiilestä. Ydinhiukkaset voivat olla sekä haihtuvia tai haihtumattomia hiukkasia. Haihtuvat ydinhiukkaset ovat viivästyneitä primäärejä hiukkasia, jotka syntyvät pakokaasun laimentumisen ja viilentymisen yhteydessä (Kumar et al. 2010). Haihtumattomien ydinhiukkasten koostumusta ei tunneta täysin, mutta niitä on havaittu esimerkiksi moottoripäästömittauksissa (Rönkkö et al. 2007). Tutkimusten mukaan nämä voisivat koostua muun muassa amorfisista hiiliyhdisteistä (Seong et al. 2014) tai metallisesta tuhkasta, joka olisi peräisin polttoaineesta tai voiteluöljystä (Lähde et al. 2014). Ydinhiukkaset ovat hyvin pieniä nanohiukkasia, joiden pinnoille tiivistyy herkästi yhdisteitä, jotka kasvattavat hiukkasia suuremmiksi. Sekä haihtuvien että haihtumattomien ydinhiukkasten syntyminen selittää liikenneympäristön suurta nukleatiomoodia. Metallisia hiukkasia syntyy muun muassa jarrutuksen yhteydessä (Puisney et al. 2018) ja akkumulaatiomoodin hiukkaset ovat usein peräisin mustasta hiilestä, jota syntyy moottorin palamisprosessin yhteydessä (Rönkkö et al. 2007). Hiukaspäästöjen lisäksi liikenne aiheuttaa kaasupäästöjä. Liikenne on muun muassa ilmastoa lämmittävän hiilidioksidin (CO_2), hiilimonoksidin (CO), typen oksidien (NO_x) ja rikkidioksidin (SO_2) päästölähde

(Gentner et al. 2017). Näistä varsinkin typen oksidit ja sulfaatit voivat ilmakehässä hahpettuessaan tiivistyä hiukkasten pinnoille tai muodostaa uusia sekundäärisiä hiukkasia (Gentner et al. 2017).



Kuva 2.2. Ajoneuvoliikenneympäristöjen tyypillisiä hiukkasten lukumääräkokojakaumia. Jakaumat on laadittu aiempia tutkimuksia mukaillen. Tutkimusten mittaukset on pidetty Helsingissä keväällä (Hietikko et al. 2018) ja talvella (Pirjola et al. 2017), sekä Los Angelesissa (Zhu et al. 2002).

Kuten todettua, ikääntyessään nämä liikenneperäiset hiukkaset kasvavat, mikä selittää hiukkaskokojakaumien leviämistä suurempiin hiukkaskokoihin. Kuvassa 2.2 on esitetty liikenneympäristöissä mitattuja hiukkasten lukumääräkokojakaumia. Esitetyt jakaumat on laadittu sovitteiden avulla aikaisempien tutkimusten (Zhu et al. 2002; Pirjola et al. 2017; Hietikko et al. 2018) pohjalta. Tutkimusten Pirjola et al. (2017) ja Hietikko et al. (2018) mukaiset jakaumat ovat tyypillisiä Helsingin ajoneuvoliikenneympäristöissä mitattavia hiukkasten lukumääräkokojakaumia. Molemmista jakaumista onkin havaittavissa sekä nukleatio- että akkumulaatiomoodi. Tutkimuksen Pirjola et al. (2017) mittaukset on suoritettu talvella, kun taas tutkimuksen Hietikko et al. (2018) mittaukset on suoritettu keväällä, jolloin pitoisuudet ovat yleensä hieman pienempiä kuin talvella. Kevään mittauksissa mitattujen hiukkasten kokoaluetta on myös laajennettu muutaman nanometrin kokoihin NCA-hiukkasiin, joita ei ole ollut mahdollista mitata muissa esitetyissä mittauksissa. Tutkimuksen Zhu et al. (2002) mukaiset jakaumat esittävät liikenteen hiukkaspäästöjen ikääntymistä ja laimenemista, sillä mittaukset on tehty sekä 30 m ja 60 m päässä vilkasliikenteisestä moottoritiestä Los Angelesissa. Jakaumista havaitaan selvästi, että kokojakauma siirtyy suurempiin hiukkaskokoihin etäisyyden kasvaessa. Samalla hiukkaspäästö kuitenkin laimenee, jolloin mitatut hiukkaskonsentraatiot pienevät.

Liikenneperäisten hiukkasten haihtuvuus riippuu hiukkaskoosta. Nukleaatiomoodin hiukkasista noin 78 % on haihtuvia, kun taas akkumulaatiomoodin hiukkasista suurin osa on haihtumattomia (Wehner et al. 2004). Haihtumattomien hiukkasten ympärillä havaittiin kuitenkin haihtuva pinnoite, mikä osoittaa, että eri yhdisteet kasvattavat kiinteitä hiukkasia liikenneympäristössä, kuten jo aiemmin todettiin. Haihtuvan tilavuuden osuus akkumulaatiomoodin hiukkasten tilavuudesta oli noin 60-70 %. Samankaltaisia tuloksia on mitattu myös Helsingissä (Enroth et al. 2016), jossa haihtuvan tilavuuden osuus kaikkien hiukkasten tilavuudesta oli noin 65 % (Enroth et al. 2016).

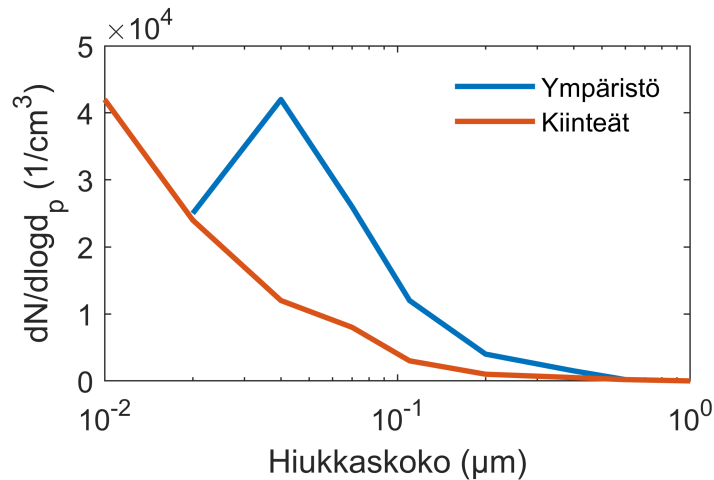
2.3.2 Satama

Laivaliikenne on merkittävä hiukkasten päästölähde. Esimerkiksi Shanghaissa tehdyn tutkimuksen mukaan laivaliikenteen osuus Shanghain rannikkoalueen PM_{2.5}-pitoisuudesta voi olla jopa 20-30 % ajankohtina, kun laivojen päästöt kulkeutuvat tuulen mukana sisämaahan (Liu et al. 2017). Euroopassa laivaliikenteen päästöjen osuuden rannikkoseutujen PM_{2.5}-pitoisuudesta arvioidaan olevan noin 1-14 % (Viana et al. 2014). Saman tutkimuksen mukaan Itämeren alueella Tanskassa ja Ruotsissa osuus on noin 1-3 %. Satamaympäristössä yhdistyvät sekä laivojen että ajoneuvoliikenteen päästöt, sillä satama-alueella on paljon laivojen lastauksesta johtuvaa ajoneuvoliikennettä.

Laivaliikenteen käyttämä raskas polttoaine HFO (engl. Heavy fuel oil) sisältää suuria määriä epäpuhtauksia kuten rikkiä, tuhkaa ja metalleja (Ntziachristos et al. 2016). Laivaliikenteen päästöjä on kuitenkin alettu rajoittaa lainsäädännön avulla. Esimerkiksi vuodesta 2020 lähtien EU-alueella kulkevien laivojen polttoaineiden sallittu rikkipitoisuus on enintään 0,5 %. Laivoissa ollaankin siirtymässä polttoaineisiin, joiden rikkipitoisuus on vähäisempi kuin HFO:lla. Polttoaineella on huomattava vaikutus laivan aiheuttamaan hiukkaspäästöön (Ntziachristos et al. 2016; Alanen et al. 2020).

Myös laivojen tuoreiden hiukkaspäästöjen lukumääräkokojakauma koostuu sekä nukleaatio- että akkumulaatiomoodin hiukkasista. Nukleaatiomoodin piikki on polttoaineesta riippuen noin 20-30 nm koossa (Alanen et al. 2020). Kokojakauman akkumulaatiomoodi selittyy muun muassa mustan hiilen päästöillä (Hallquist et al. 2012; Ntziachristos et al. 2016). Laivamoottoreissa syntyvät päästöt muistuttavatkin hiukkaskokojakaumaltaan osittain ajoneuvoliikenteen päästöjä. Kuitenkin hiukkasten kemiallinen koostumus eroaa ajoneuvoliikenteestä laivaliikenteessä käytettyjen raskaampien polttoaineiden takia. Raskaiden polttoaineiden seurauksena laivaliikenne aiheuttaa paljon sekundäärisiä hiukkaspäästöjä. Sekundääristen hiukkasten osuuden laivaliikenteen PM_{2.5}-päästöistä arvioidaan olevan noin 60-70 % (Viana et al. 2014).

Satamassa havaitut hiukkasten kokojakaumat voivat erota muiden kaupunkiympäristöjen vastaavista. Kuvassa 2.3 on esitetty hiukkasten lukumääräkokojakaumia, jotka ovat mitattu rannikolla laivaliikenteen aikana (Pirjola et al. 2014). Kuvassa ympäristön hiukka-



Kuva 2.3. Rannikolla mitattu sekä ympäristön että kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakauma laivaliikenteen aikana (mukaillen Pirjola et al. 2014).

silla tarkoitetaan kaikkia mitattuja hiukkasia, jolloin esimerkiksi päästöjen ikääntymisen vaikutukset ovat mukana mittaustuloksessa. Kiinteillä hiukkasilla tarkoitetaan puolestaan aerosolia, josta haihtuvat hiukkaset tai yhdisteet on poistettu lämpökäsittelyn avulla. Tätä samaa jakoa käytetään tässä työssä myös jatkossa. Kuvasta havaitaan, että rannikolla mitattavat hiukkaset ovat huomattavasti kooltaan suurempia kuin kiinteät hiukkaset, mikä viittaa siihen, että päästöjen ikääntymisellä on merkittävä vaikutus laivaliikenteen kokonaispäästöissä. Saman tutkimuksen mukaan hiukkasten tilavuudesta noin 70 % on haihtuvaa, mikä on kuitenkin samaa luokkaa kuin liikenneympäristössä.

2.4 Musta hiili

Sekä ajoneuvoliikenteen että laivojen päästöjen yhteydessä mainittiin musta hiili. Musta hiili on peräisin epätäydellisestä palamisesta ja liikenteen lisäksi sen päästölähteitä kaupunkiympäristöissä on esimerkiksi puun poltto (Helin et al. 2018). Mustan hiilen avulla voidaan tunnistaa polttoperäiset päästöt. Mustan hiilen tutkimus on hyvin ajankohtaista, sillä musta hiili lämmittää ilmastoa, ja sen pitoisuuksien on havaittu korreloivan vahvasti negatiivisten terveysvaikutuksien kanssa (Janssen et al. 2011; Timonen et al. 2019).

Puhdas ja ikääntymätön musta hiili on pääsääntöisesti alkuainehiiltä, mutta siinä voi olla mukana myös joitakin epäpuhtauksia kuten metalleja. Hiukkaset ovat kiinteitä eli haihtumattomia. Mustan hiilen hiukkaset ovat usein agglomeroituneita, eli ne ovat muodoltaan epäsäännöllisiä (Park et al. 2003). Ikääntyessä mustan hiilen pinnalla tiivistyy usein muita kaasumaisia yhdisteitä. Kuten todettua, mustan hiilen hiukkaset voidaan luokitella kaupunkiympäristöissä akkumulaatiomoodiin hiukkasiksi. On siis mahdollista, että mustan hiilen pinnalle tiivistyvät kaasumaiset yhdisteet voivat jäädä vaikuttamaan ympäristön ilmanlaatuun pidemmäksi aikaa, sillä akkumulaatiomoodin hiukkaset eivät poistu ympäristöstä yhtä tehokkaasti kuin esimerkiksi nukleaatiomoodin hiukkaset. Tällöin mustan

hiilen päästöt voisivat lisätä ihmisten altistumista terveydelle haitallisille yhdisteille kaupunkiympäristössä. Mustan hiilen keskimääräinen elinikä ilmakehässä vaihtelee neljästä kahteentoista päivään (Cape et al. 2012).

Helsingin seudun ympäristöpalvelut (HSY) on mitannut mustan hiilen pitoisuuksia Helsingissä vuodesta 2009. Mustan hiilen osuus pienhiukkasten massapitoisuudesta on alueesta riippuen noin 5-13 %, pitoisuuksien ollessa korkeimmillaan liikenteen katukuilu ympäristössä (Korhonen et al. 2019). Pientaloalueella pitoisuudet ovat talvella huomattavasti korkeammat kuin kesäisin, mikä osoittaa pientalojen puun polton merkitystä mustan hiilen lähteenä (Helin et al. 2018). Iso-Britanniassa tehdyn laajan tutkimuksen mukaan mustan hiilen pitoisuudet ovat korkeimmillaan liikenneympäristöissä (Singh et al. 2018). Tämän lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että mustan hiilen pitoisuudet ovat talvella korkeampia, sillä talvella ympäristön ilma vaihtuu heikommin ja akkumulaatiomoodin hiukkaset vaikuttavat pidempään paikalliseen ilmanlaatuun.

3 HIUKKASTEN TERVEYSVAIKUTUKSET

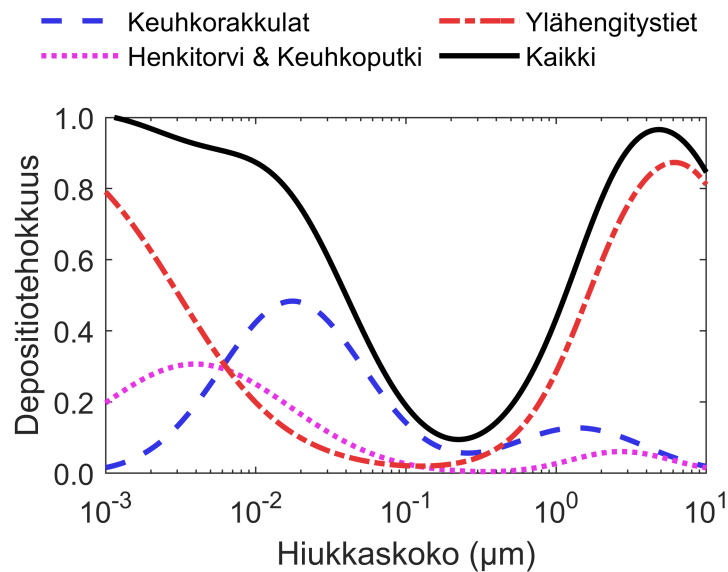
Pienhiukkaset aiheuttavat ihmisille terveyshaittoja ja alle 2,5 µm kokoisten pienhiukkasten massapitoisuus (PM_{2.5}) on vahvasti yhdistetty ennenaikaisiin kuolemiin (Dockery et al. 1993). On arvioitu, että pienhiukkaset aiheuttavat maailmanlaajuisesti jopa 3,3 miljoonaa ennenaikaista kuolemaa joka vuosi (Lelieveld et al. 2015). Ennenaikaisten kuolemien lisäksi pienhiukkasten on havaittu lisäävän sydän- ja verisuonitauteja ja muita erilaisia sairauksia (Burnett et al. 2014). Myös alle 10 µm kokoisten hengitettävien hiukkasten massapitoisuuden (PM₁₀) on havaittu vaikuttavan päivittäiseen kuolleisuuteen (Meister et al. 2012). Suomessa Terveyden ja hyvinvoinnin laitos (THL) arvioi pienhiukkasten aiheuttavan 1800 ennenaikaista kuolemaa vuosittain (THL 2019).

3.1 Hiukkasten terveyteen vaikuttavat tekijät

Vaikka pienhiukkasten aiheuttama terveysriski on nykyään tiedossa, on hiukkasten terveyteen vaikuttavat tekijät edelleen epäselvät. Pienhiukkasten aiheuttama terveysriski on yleensä yhdistetty pienhiukkasten massapitoisuuteen (PM_{2.5}), sillä sitä monitoroidaan laajasti useissa eri kaupungeissa. Esimerkiksi Euroopan Unioni on asettanut pienhiukkasten vuosikeskiarvolle ylärajan 25 µg/m³ vuodesta 2015 eteenpäin (Gemmer ja Xiao 2013). Kuten osiossa 2.1 todetaan, massapitoisuus ei kuitenkaan kerro kaikkea vallitsevasta pienhiukkastilanteesta, sillä varsinkin alle 100 nm hiukkaset vaikuttavat massapitoisuuden hyvin vähän. On havaittu, että pienhiukkasten massakonsentraation ja paikallisen kuolleisuuden välisen korrelaation voimakkuus vaihtelee eri kaupungeissa (Li et al. 2019). Tämä viittaa siihen, että hiukkasten terveysvaikutusten arvioimiseen tarvitaan myös muita mittareita kuin massakonsentraatio.

3.1.1 Hiukkasten hengitystiedepositio

Suuri osa alle 10 µm kokoisista hiukkasista päättyy ihmisen hengitysteihin ja hiukkasen koko vaikuttaa olennaisesti siihen, minne hiukkanen hengitysteissä lopulta päättyy, eli deponoituu (engl. Deposition). Ihmisen hengitystiet voidaan jakaa kolmeen osa-alueeseen. Nämä ovat ylähengitystiet (engl. Head airways), henkitorven ja keuhkoputken alue (engl. Tracheobronchial) sekä keuhkorakkulat (engl. Alveolar). Malli hiukkasten hengitystiedepositioista on esitetty Kansainvälisen säteilysuojelukomission ICRP:n (engl. International



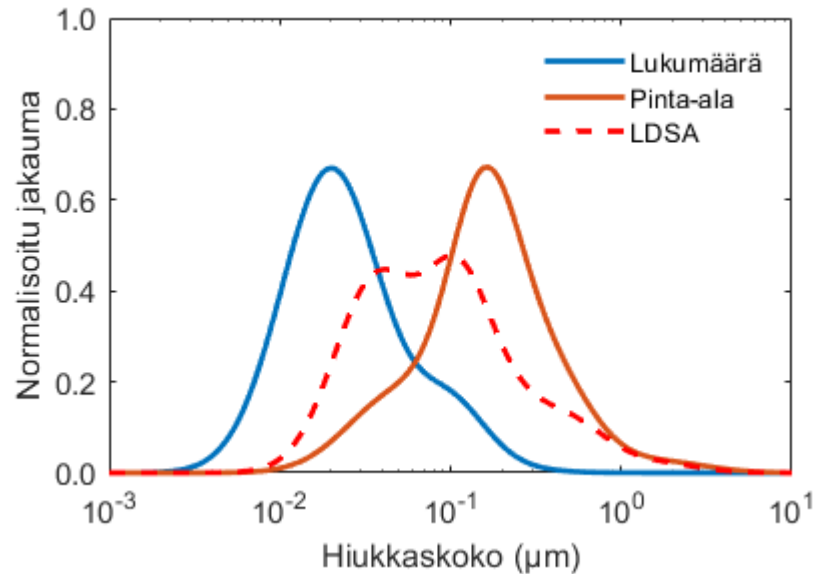
Kuva 3.1. Hiukkasten hengitystiedepositio hiukkaskoon funktiona. Kuvan funktiot perustuvat aiempien julkaisujen malleihin (Hinds 1999; ICRP 1994).

Commission on Radiological Protection) raportissa (ICRP 1994). Tätä mallia on myöhemmin yksinkertaistettu muodostamalla funktiot hiukkasten keskiarvoisesta depositiosta eri hengitysteiden osa-alueissa (Hinds 1999). Näiden funktioiden mukaiset depositioitehokkuudet on esitetty kuvassa 3.1.

Hiukkasten depositiossa merkittävimmät mekanismit ovat törmäys (engl. Impaction), diffuusio sekä laskeutuminen (engl. Sedimentation) gravitaation vaikutuksesta (Hofmann 2011). Yli mikrometrin kokoiset hiukkaset törmäävät suuren massansa myötä herkästi hengitysteiden kudoksiin. Suuret hiukkaset deponoituvat helposti myös laskeutumisen myötä, sillä niihin vaikuttava gravitaatio on suuri. Sekä törmäyksen että laskeutumisen tehokkuus kasvaa hiukkaskoon kasvaessa. Diffuusion vaikutus puolestaan vahvistuu hiukkaskoon pienenessä. Näiden mekanismien vaikutukset ovat myös havaittavissa kuvasta 3.1, jossa depositioitehokkuudet kasvavat alle 100 nm ja yli 1 μm hiukkasilla. Sen sijaan 200 nm kohdalla depositioitehokkuus on hyvin pieni, mikä johtuu siitä, että depositio sekä diffuusion että törmäämisen myötä on vähäistä. Tässä kokoluokassa myös gravitaation vaikutus depositioon on pieni. Depositiomekanismien heikentyminen akkumulaatiomoodin kokoalueella selittää myös, minkä takia akkumulaatiomoodin hiukkaset säilyvät ilmakehässä muita hiukkasia pidempään.

Keuhkodesoituva pinta-ala (LDSA)

Hiukkasten hengitystiedeposition terveysvaikutusten arvioinnissa keskitytään usein keuhkorakkuloihin, joissa elimistön kaasujenvaihto tapahtuu. Keuhkorakkuloihin päätyneet hiukkaset voivat tunkeutua ihmisen verenkiertoon, josta ne voivat päätyä jopa aivoihin (Heusin-



Kuva 3.2. Tyypillinen kaupungissa mitattu hiukkasten lukumääräkokojakauma, jonka perusteella laskettu myös sekä kokonaispinta-alan että keuhkodepositoivan pinta-alan (LDSA) kokojakauma (lukumääräkokojakauma mukailten Kumar et al. 2010).

kveld et al. 2016). Keuhkodepositoiva pinta-ala, eli LDSA (engl. Lung deposited surface area), kuvaa keuhkorakkuloihin depositeuvien hiukkasten pinta-alaa. Ajatuksena on, että keuhkokudoksen ja hiukkasten vuorovaikutus, ja siten mahdolliset terveysvaikutukset, riippuvat näiden välisestä vuorovaikutuspinta-alasta. Lisäksi hiukkasten pinnalla olevat yhdisteet voivat vaikuttaa hiukkasen myrkyllisyyteen. Pinta-alan tarkastelua tukevat myös tutkimukset, joissa on havaittu, että hiukkasten pinta-ala saattaisi korreloida negatiivisten terveysvaikutusten kanssa paremmin kuin esimerkiksi hiukkasten massakonsentraatio (Brown et al. 2001; Oberdörster et al. 2005). LDSA:n onkin havaittu olevan kytköksissä sydän- ja verisuoniperäisten kuolemien kanssa (Hennig et al. 2018). LDSA voidaan laskea hiukkaskoon funktiona kaavalla

$$\text{LDSA} = A N D F_{\text{al}}, \quad (3.1)$$

missä A on hiukkasten pinta-ala, N lukumääräpitoisuus ja $D F_{\text{al}}$ depositiotehokkuus keuhkorakkuloihin hiukkaskoon funktiona. Kuvassa 3.2 on esitetty kaupunkiympäristön tyypillinen LDSA-kokojakauma, joka on laskettu kuvassa 2.1 esitetyllä lukumääräkokojakaumalla. Kuten havaitaan, LDSA-kokojakauman huippu on kaupunkiympäristöissä usein noin 100 nm hiukkaskoossa, mikä vastaa tyypillisesti akkumulaatimoodin hiukkaskokoa. Liikenteen onkin havaittu olevan merkittävä LDSA:n päästölähde (Kuuluvainen et al. 2016).

Vaikka LDSA on potentiaalinen työkalu hiukkasten negatiivisten terveysvaikutusten arviointiin, sen yhteys hiukkasperäisiin kuolemiin on vielä epäselvä, sillä laajempaa tutkimustietoa on vielä vähän. Hiukkasten terveysvaikutuksia voidaan selittää myös muiden

tekijöiden avulla. Esimerkiksi hiukkasten on havaittu kulkeutuvan suoraan ihmisen aivoihin hajuhermon kautta (Maher et al. 2016). LDSA ei myöskään ota kantaa hiukkasten kemialliseen koostumukseen tai reaktiivisuuteen. Esimerkiksi on havaittu, että bensiinimoottorista peräisin olevat sekundääriset hiukkaset voivat olla huomattavasti primäärejä hiukkasia hapettavampia (Lovett et al. 2019). Yleisesti pienempien hiukkasten hapettavuus on kuitenkin suurempi kuin isommilla hiukkasilla (Saffari et al. 2014). Myös tämä havainto tukee pinta-alan tarkastelua, sillä pienempien hiukkasten kokonaispinta-ala on suurempi kuin isompien hiukkasten, jos näiden massapitoisuudet ovat samat.

3.2 Mustan hiilen terveysvaikutukset

Erityisesti poltto- ja liikenneperäisten päästöjen arvioidaan aiheuttavan ihmiselle merkittäviä terveyshaittoja (Krzyzanowski et al. 2005). Liikenteen on esimerkiksi havaittu lisäävän keuhkosityövän aiheuttaman kuoleman riskiä (Raaschou-Nielsen et al. 2013). Yksi syy polttoperäisten päästöjen negatiivisiin terveysvaikutuksiin on arveltu olevan mustassa hiilessä. Mustan hiilen on todettu korreloivan terveyshaittojen kanssa paremmin kuin $PM_{2.5}$ ja PM_{10} -konsentraatioiden (Janssen et al. 2011). Kuitenkin mustan hiilen terveyteen vaikuttavat tekijät ovat edelleen epäselviä.

Kuten osiossa 2.2 todetaan, primäärin hiukkasen pinnalle voi tiivistyä muita kaasumaisia yhdisteitä. Tämä muuttaa hiukkasen pinnan kemiallista koostumusta ja voi saada sen reagoimaan voimakkaammin ihmisen hengitysteissä. Päästöjen ikääntymisen vaikutukset voivatkin lisätä hiukkaspäästöjen myrkyllisyyttä (Lovett et al. 2019). Yksi syy mustan hiilen negatiivisiin terveysvaikutuksiin saattaakin liittyä sen pinnalle tiivistyviin yhdisteisiin. Akkumulaatiomoodin hiukkasina musta hiili voi myös vaikuttaa ympäristössä pidempään kuin esimerkiksi nukleaatiomoodin hiukkaset, jolloin niiden aiheuttama altistusriski voi olla suurempi.

Kaasumaisia yhdisteitä tiivistyy kuitenkin kaikkien hiukkasten pinnoille, joten se ei voi olla ainoa tekijä, joka selittää mustan hiilen mahdollisesti voimakkaampia terveysvaikutuksia. Eroavaisuus saattaakin liittyä hiukkasten aiheuttamaan LDSA-pitoisuuteen. Kun tarkastellaan kuvan 3.2 LDSA-kokojakaumaa, havaitaan, että kokojakauma on korkeimmillaan juuri mustan hiilen hiukkasten kokoalueella, eli akkumulaatiomoodissa noin 50–200 nm välillä. Onkin oletettavaa, että mustan hiilen vaikutus kaupunkiympäristön keuhkodesposituun pinta-alaan on suuri. Tällöin on mahdollista, että musta hiili kuljettaa sen pinnalle tiivistyneitä negatiivisesti terveyteen vaikuttavia yhdisteitä ihmisen keuhkoihin tehokkaammin kuin muut hiukkaset. Mustan hiilen osuus kaupunkiympäristön LDSA-pitoisuudesta voikin olla huomattavasti korkeampi kuin sen osuus kaupunkiympäristön $PM_{2.5}$ -pitoisuudesta. Tämä voisi selittää tutkimuksen Janssen et al. (2011) arviota, jonka mukaan mustan hiilen massapitoisuus korreloisi negatiivisten terveysvaikutusten kanssa vahvemmin kuin $PM_{2.5}$ -pitoisuus.

4 AEROSOLIHUUKKASTEN MITTAUSMENETELMÄT

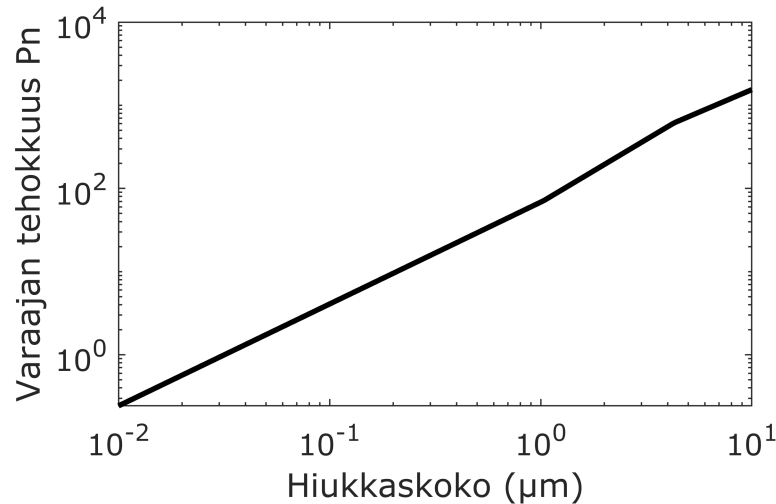
Aerosolimittauksissa on tyypillisesti käytössä useita eri mittalaitteita. Tämä johtuu siitä, että eri mittalaitteet kykenevät usein mittaamaan vain tiettyä aerosolin ominaisuutta tarkasti. Tällöin mittauksissa tarvitaan useita eri suureen mittalaitteita, jotta mitattavasta aerosolista saadaan kokonaisvaltainen käsitys. Mittauksissa saattaa olla mukana myös useita saman suureen mittalaitteita, joiden toimintaperiaatteet eroavat toisistaan. Tällöin on mahdollista, että eri mittalaitteet antavat samalle näytteelle täysin erilaiset tulokset. Näihin eroavaisuuksiin saattaa vaikuttaa esimerkiksi mittausolosuhteet sekä mitattavien hiukkasten koostumus ja rakenne. Tällöin on hyvä ymmärtää eri mittalaitteiden toimintaperiaatteet, jotta eri laitteiden antamia tuloksia osataan tulkita oikein. Tässä työssä käytetyissä mittalaitteissa hiukkasten tunnistaminen perustuu kahteen erilaiseen tekniikkaan: hiukkasten aiheuttaman sähkövirran mittaamiseen diffuusiovaraajan jälkeen sekä hiukkasten optisen absorption mittaamiseen.

Mittalaitteiden lisäksi myös näytelinjasto vaikuttaa saatuihin tuloksiin. Mitattavat hiukkaset saattavat törmätä näytelinjaston seiniin, jolloin ne eivät ikinä saavuta mittalaitetta. Tällöin syntyy hiukkashäviöitä. Mitattavaa näytettä voidaan myös käsitellä hiukkasten erilaisien ominaisuuksien selvittämiseksi. Näytettä voidaan esimerkiksi kuumentaa, jolloin kiinteiden ja haihtuvien hiukkasten suhde saadaan selville, sillä vain kiinteät hiukkaset selviävät näytteen kuumentamisesta. Näytteen kuumentamista hyödynnetään myös tämän työn mittauksissa. Hiukkasten lisäksi aerosolimittauksissa mitataan usein myös kaasuja. Tässä luvussa on esitetty työn kannalta oleelliset mittausmenetelmät, jotka sisältävät mittalaitteiden toimintaperiaatteet, näytteen käsittelyn sekä menetelmät näytelinjaston hiukkashäviöiden arvioimiseen.

4.1 Diffuusiovaraaja

Diffuusiovaraajaa käytetään mittauksissa hiukkasten sähköiseen varaamiseen. Kun hiukkaset ovat varattuja, niiden aiheuttama sähkövirta voidaan mitata. Mitatusta sähkövirrasta voidaan arvioida hiukkasten ominaisuuksia sopivien muuntokertoimien avulla.

Diffuusiovaraajassa hiukkasten varautuminen perustuu ionien tarttumiseen hiukkasten pinnoille. Nämä ionit tuotetaan yleensä koronavaraajan avulla. Koronavaraajassa ionit tuotetaan koronapurkauksessa, joka syntyy, kun epähomogeenisen sähkökentän voimak-



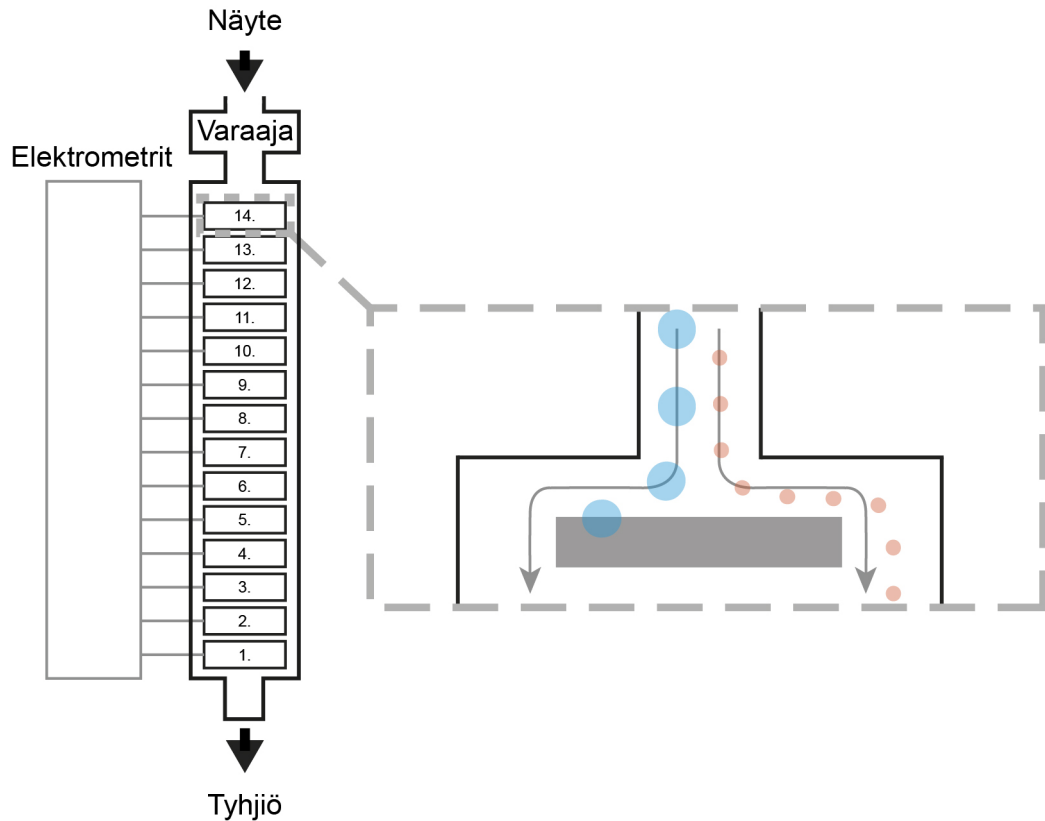
Kuva 4.1. Diffuusiovaraajan tehokkuus hiukkaskoon funktiona ELPI+ -laitteessa. Kuvaaja perustuu ELPI+:n laitekalibraatioon (Järvinen et al. 2014).

kuus kasvaa riittävän suureksi, jolloin osa ilmasta muuttuu sähköä johtavaksi. Koronavarajassa sähkökenttä toteutetaan usein hyvin ohuen neulaelektrodin avulla. Koronapurkauksessa syntyneet ionit liikkuvat diffuusion myötä ja törmäävät hiukkasiin aiheuttaen niille sähkövarauksen. Ylimääräiset ionit poistetaan ioniansalla (engl. Ion trap), jossa kevyt sähkökenttä poistaa ylimääräiset ionit, mutta ei kuitenkaan hiukkasia. (Intra ja Tippayawong 2011)

Tässä työssä diffuusiovaraajaan perustuvat laitteet käyttävät hiukkasten varaamiseen menetelmää, jossa hiukkaset ohjataan koronavarajan ohi, jolloin varaajassa syntyvät ionit tarttuvat hiukkasiin kiinni ja hiukkaset varautuvat. Toinen yleinen tapa varata hiukkaset on myös tuottaa ionit ensin, minkä jälkeen ionit ja hiukkaset ohjataan erilliseen sekoituskammioon (Intra ja Tippayawong 2011). Diffuusiovaraajan tehokkuutta kuvataan usein termeillä läpäisy P (engl. Penetration) ja hiukkasen keskimääräinen varaus n . Näiden tulo Pn kertoo, kuinka suurella todennäköisyydellä tietyn varauksinen hiukkanen pääsee varaajasta ulos. Pn riippuu voimakkaasti hiukkaskoosta, tarkemmin hiukkasen liikkuvuudesta (Järvinen et al. 2014). Kuvassa 4.1 on esitetty erään ELPI+ (engl. Electrical low pressure impactor) -laitteen diffuusiovaraajan tehokkuus. Diffuusiovaraajan jälkeen hiukkasten sähköistä varausta voidaan hyödyntää mittalaitteissa esimerkiksi hiukkasten kokoluokittelamiseen tai lukumääräpitoisuuden määrittämiseen. Seuraavaksi on esitetty tämän työn diffuusiovaraajaan perustuvien mittalaitteiden toimintaperiaatteet.

4.1.1 Sähköinen alipaineimpaktori eli ELPI+

Sähköistä alipaineimpaktoria käytetään reaaliaikaisten hiukkaskokojakaumien mittaamiseen. Ensimmäinen kaupallinen versio laitteesta oli ELPI (engl. Electrical low pressure impactor) (Dekati Ltd.) (Keskinen et al. 1992; Marjamäki et al. 2000). Laitteesta kehitettiin



Kuva 4.2. ELPI+ -laitteen toimintaperiaate yksinkertaistettuna. Kuvassa tarkennettu impaktoriasteen toimintaa: pienempi ruskea hiukkanen selviää mutkasta, kun taas suurempi sininen hiukkanen törmää suuren massansa myötä impaktorin astelevyyn. Kuvassa harmaat nuolet kuvaavat ilmavirran suuntaa impaktoriasteessa.

myöhemmin uusi versio ELPI+ (Dekati Ltd.) (Järvinen et al. 2014), jota käytetään tämän työn mittauksissa. Laitteen toiminta perustuu hiukkasten varaamiseen diffuusiovaraajassa, jonka jälkeen hiukkaset luokitellaan hiukkaskoon perusteella. ELPI+:ssa hiukkasten kokoluokittelu tapahtuu alipaineimpaktorin avulla. Impaktorin toiminta perustuu Newtonin ensimmäisen lain mukaiseen liikkeen jatkavuuteen. Impaktorin sisällä on alipaineen myötä voimakas ilmavirtaus, jonka mukana myös mitattavat varatut hiukkaset kulkevat. Impaktorin asteiden kohdalla ilmavirta kiertää asteen kuvan 4.2 mukaisesti. Ilmavirrassa kulkevat hiukkaset eivät kuitenkaan välttämättä selviä mutkasta, sillä niiden inertia vastustaa liikeradan muutosta. Täten osa hiukkasista ei jatka ilmavirran mukana, vaan ne törmäävät impaktorin astelevyyn. Hiukkasen inertia kasvaa hiukkaskoon, tarkemmin aerodynaamisen koon, myötä. Tällöin impaktoriasteelle pystytään määrittämään tietty hiukkaskoon leikkausraja, jota suuremmat hiukkaset todennäköisesti törmäisivät impaktoriasteeseen, mutta pienemmät hiukkaset todennäköisesti eivät. ELPI+:ssa eri leikkauskoon impaktoriasteita on yhteensä 14, mikä mahdollistaa hiukkasten kokoluokittelun 6 nm - 10 µm välillä. Koska impaktoriasteille päätyvät hiukkaset ovat aiemmin varattu diffuusiovaraajassa, voidaan impaktoriasteelle syntyvästä sähkövirrasta arvioida hiukkasten lukumääräpitoisuus jokaisen asteen kokoalueella. Asteen sähkövirtaa I_e kuvataan yhtälöllä

$$I_e = NPneQ, \quad (4.1)$$

missä N on hiukkasten lukumääräpitoisuus, Pn varaustehokkuus, e alkeisvaraus ja Q impaktorin läpi kulkevan ilman tilavuusvirtaus, joka on noin 10 lpm (Järvinen et al. 2014). Kaavaa (4.1) hyödyntämällä hiukkasten aiheuttama sähkövirta voidaan muuntaa esimerkiksi hiukkasten lukumääräkokojakaumaksi. Lukumääräkokojakauman avulla puolestaan voidaan arvioida hiukkasten kokonaispinta-alan pitoisuutta tai massapitoisuutta.

Hiukkasen liikkuvuuskoko ja aerodynaaminen koko

Hiukkasten tarkkaa fyysistä kokoa on käytännössä hyvin haastava mitata. Varsinkin reaaliaikaisissa mittauksissa suuren hiukkaspitoisuuden fyysisen koon määrittäminen on nykyaikaisella tekniikalla mahdotonta, sillä hiukkasten mittausten menetelmiin vaikuttaa fyysisen koon lisäksi moni muukin tekijä. Esimerkiksi hiukkasen kokeman diffuusion voimakkuuteen tai sen sähköiseen liikkuvuuteen vaikuttaa hiukkasen koon lisäksi esimerkiksi hiukkasen muoto (DeCarlo et al. 2004; Hofmann 2011). Alipaineimpaktorissa puolestaan hiukkasten kokoluokittelu perustuu hiukkasten inertiaan, jolloin myös hiukkasten tiheys vaikuttaa kokoluokitteluun (Järvinen et al. 2014). Hiukkasten diffuusiossa tai sähköisessä liikkuvuudessa tiheydellä ei ole vaikutusta. Tämän takia tarvitaan erilaisia hiukkasen kokoon sidottuja käsitteitä, jotka kuvaavat hiukkasten käyttäytymistä erilaisissa tilanteissa. Esimerkiksi diffuusion tai sähköisen liikkuvuuden yhteydessä käytetään termiä hiukkasen liikkuvuuskoko. Alipaineimpaktorin kohdalla käytetään termiä hiukkasten aerodynaaminen koko. Aerodynaamisen koon d_a ja liikkuvuuskoon d_m välinen suhde voidaan laskea kaavalla

$$d_a = d_m \sqrt{\frac{\rho}{\chi} \frac{Cc(d_m)}{Cc(d_a)}}, \quad (4.2)$$

missä ρ on hiukkasen tiheys, χ hiukkasen muotoon liittyvä kerroin ja Cc Cunninghamin liukukorjauskerroin. Hiukkasen tiheys ja muotokerroin yhdistetään usein yhdeksi kertoimeksi, jota kutsutaan efektiiviseksi tiheydeksi (DeCarlo et al. 2004). Hiukkasten efektiivinen tiheys on tärkeä määrittää, sillä se vaikuttaa eri mittalaitteiden tuloksiin. Esimerkiksi ELPI+-lla väärin määritetty efektiivinen tiheys vääristää mitattua hiukkaskonsentraatiota, sillä diffuusiovaraajan tehokkuus riippuu hiukkasten liikkuvuuskoosta. Lisäksi hiukkasten keuhkodeposition tehokkuus riippuu hiukkasten efektiivisestä tiheydestä, sillä depositiomenetelmistä diffuusio riippuu liikkuvuuskoosta, kun taas laskeutuminen ja törmäys riippuvat aerodynaamisesta koosta (Hofmann 2011).

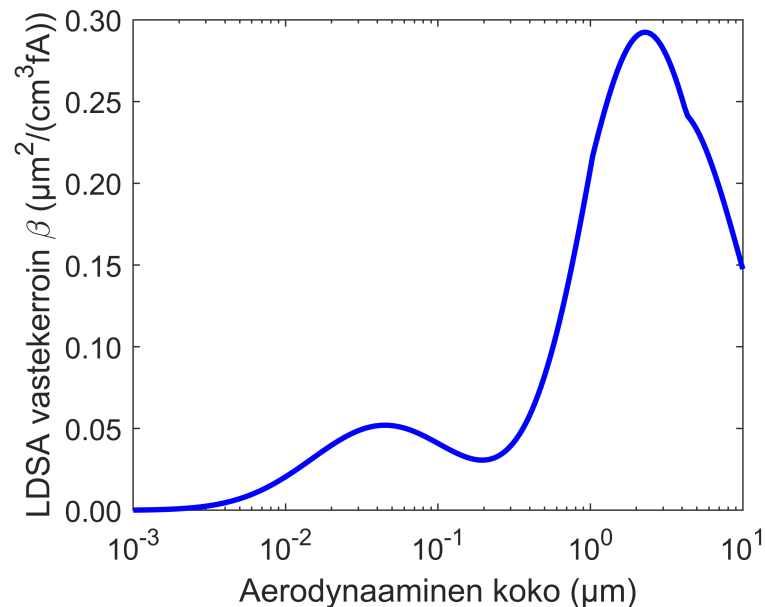
Jos hiukkasten aerodynaaminen koko ja liikkuvuuskoko ovat yhtä suuret, hiukkasten efektiivinen tiheys on $1,0 \text{ g/cm}^3$. Työssä oleellisessa osassa olevien nokihiukkasten efektiiv-

nen tiheys voi ulkoilmassa vaihdella noin 0,5 - 1,7 g/cm³ välillä (Zhang et al. 2008). Tämä johtuu siitä, että nokihiukkasten agglomeroituminen pienentää hiukkasten efektiivistä tiheyttä. Toisaalta kaasumaisten yhdisteiden tiivistyminen hiukkasten pinnoille pienentää agglomeroitumisen vaikutusta efektiiviseen tiheyteen. Yleisesti ulkoilman aerosolimitauksissa hiukkasten efektiivisen tiheyden arvioidaan olevan 1,0 g/cm³, sillä se on lähellä todellista tilannetta, ja se myös yksinkertaistaa tulosten analysointia. Myös tämän työn mittauksissa hiukkasten efektiiviseksi tiheydeksi on arvioitu 1,0 g/cm³.

LDSA:n mittaaminen ELPI+:lla

Hiukkasten kokoluokitteluun perustuvan mittauksen avulla ELPI+ sopii hyvin LDSA:n mittaamiseen (Lepistö et al. 2020). Koska sekä LDSA:n että hiukkasten diffuusiovaraajassa saaman virran riippuvuus hiukkaskoosta tunnetaan, näiden välinen vastekerroin β (engl. Response coefficient) voidaan määrittää kaavojen (3.1) ja (4.1) avulla:

$$\beta = \frac{\text{LDSA}}{I_e} = \frac{\text{ADF}_{\text{al}}}{PneQ}. \quad (4.3)$$



Kuva 4.3. ELPI+:n vastekerroin β LDSA:n mittaamiseen hiukkasten aerodynaamisen koon funktiona. Vastekerroin määritetty tilanteelle, jossa hiukkasten efektiivinen tiheys on 1.0 g/cm³.

Kuten todettua, hiukkasten efektiivinen tiheys vaikuttaa sekä ELPI+:lla mitattuihin virtoihin että keuhkodeposition tehokkuuteen. Efektiivisellä tiheydellä on siis vaikutusta myös LDSA:n vastekertoimeen. Tämän työn mittauksissa hiukkasten efektiivisen tiheyden on kuitenkin arvioitu olevan 1,0 g/cm³, jolloin vastekertoimen voi laskea yksinkertaisesti yhtälön (4.3) avulla. Tämä LDSA:n ja mitatun virran välinen vastekerroin on esitetty ku-

vassa 4.3. Vastekertoimen avulla voidaan määrittää jokaiselle impaktorin asteelle sopiva LDSA-muunnoskerroin (engl. Conversion factor), jonka avulla asteella mitattu virta voidaan muuntaa LDSA-konsentraatioksi. Tällöin voidaan laskea sekä LDSA:n kokojakauma että kokonaispitoisuus.

4.1.2 Sähköiset hiukkasanturit

Sähköiset hiukkasanturit ovat usein pienikokoisia ja perustoimintaperiaatteeltaan yksinkertaisia mittalaitteita. Näissä antureissa hiukkaset varataan diffuusiovaraajassa, jonka jälkeen hiukkasten aiheuttama sähkövirta mitataan. Tämän jälkeen sähkövirta muutetaan erilaisten muunnoskertoimien avulla joksikin hiukkasten ominaisuutta kuvaavaksi suureeksi. Usein sähkövirta muutetaan LDSA-konsentraatioksi. Tämä perustuu havaintoon, jossa hiukkasten aiheuttama virta korreloi suhteellisen hyvin LDSA-konsentraation kanssa 20 nm - 300 nm välisellä kokoalueella. Tämä voidaan havaita myös kuvasta 4.3, jossa kyseisellä välillä vastekertoimessa on vain pientä vaihtelua. Tätä voidaan hyödyntää kaupunki-ilman LDSA-mittauksissa, sillä kuten luvussa 2 mainitaan, suuri osa kaupunki-ilman hiukkasista on yleensä juuri tällä hiukkaskokoalueella. Kalibroitipisteenä hyödynnetään usein 100 nm kokoa, joka on usein myös LDSA-kokojakauman huippukohta (Fierz et al. 2014). Mittaus on kuitenkin vain suuntaa antava, koska siinä oletetaan, että mitattavien hiukkasten kokojakauma on odotetunlainen. Erilaisissa olosuhteissa esimerkiksi yli 300 nm hiukkasten osuus voi olla hyvin merkittävä, jolloin 100 nm koossa määritetty kalibroitikerroin aliarvioi huomattavasti suurempien hiukkasten aiheuttamaa LDSA-pitoisuutta (Lepistö et al. 2020). Tässä työssä sähköisistä hiukkasantureista käytetään Partectoria (Naneos GmbH) (Fierz et al. 2014). Partectorille on määritetty 30 % tarkkuus LDSA-mittauksessa 10 nm - 685 nm välisellä kokoalueella (Todea et al. 2015).

4.2 Etalometri

Diffuusiovaraajaan perustuvien mittalaitteiden lisäksi tässä työssä käytetään myös optisia menetelmiä hiukkasten mittaamiseen. Mustan hiilen massapitoisuutta mittaavan etalometrin toiminta perustuu hiukkasten aiheuttaman absorption mittaamiseen, joka havaitaan mitattavan valon vaimenemisena (Drinovec et al. 2015). Tässä työssä käytettiin etalometriä AE33 (Magee Scientific). Valon vaimentuminen ATN (engl. Attenuation) voidaan laskea yhtälöstä

$$ATN = -100 * \frac{\ln(I)}{\ln(I_0)}, \quad (4.4)$$

missä I on valon intensiteetti mittauspisteessä ja I_0 valon alkuperäinen intensiteetti (Drinovec et al. 2015). Kerroin 100 on mukana yhtälössä, koska valon vaimentumista käsitellään usein prosentteina.

Etalometrissä näyteaerosoli ohjataan filterinauhan läpi, jolloin näytteessä olevat hiukkaset tarttuvat nauhaan kiinni (Drinovec et al. 2015). Nauhassa olevat mustan hiilen hiukkaset vaimentavat valon läpäisyä, jolloin mustan hiilen hiukkasten massakonsentraatio voidaan määrittää hiukkasen massasta riippuvan absorptiokertoimen ja valon vaimentumisen perusteella (Petzold et al. 2013). On kuitenkin huomioitava, että myös muut hiukkaset kuin musta hiili tarttuvat filterinauhaan ja vaimentavat valon läpäisyä. Eri yhdisteiden absorptio-ominaisuudet ovat riippuvaisia valon spektristä. Tätä voidaan havainnollistaa ns. Ångströmin eksponentin avulla. Ångströmin eksponentti α lasketaan kaavalla

$$\alpha = \frac{-\ln\left(\frac{\sigma(\lambda_1)}{\sigma(\lambda_2)}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}, \quad (4.5)$$

missä λ_1 ja λ_2 kuvaavat tiettyä valon aallonpituusväliä ja σ kuvaa aerosolin optista tiheyttä kyseisillä valon aallonpituuksilla (Petzold et al. 2013). Musta hiilen absorptiokyky riippuu vain vähän valon aallonpituudesta, jolloin sen Ångströmin eksponentti on pieni, kun taas muiden yhdisteiden Ångströmin eksponentti voi olla huomattavasti suurempi (Kirchstetter et al. 2004; Schnaiter et al. 2006). Tämän avulla mustan hiilen massapitoisuus voidaan mitata tarkastelemalla valon vaimentumista aallonpituudella, jolla muiden yhdisteiden vaikutus absorptioon on minimaalinen. AE33:ssa mustan hiilen tunnistuksessa käytetään valon aallonpituutta 880 nm (Drinovec et al. 2015).

AE33:ssa mustan hiilen hetkittäinen massakonsentraatio määritetään hiukkasten aiheuttaman pinnan kuormituksen (engl. Surface loading) muutoksesta dB ajan funktiona. Mustan hiilen massakonsentraatio BC lasketaan kaavalla

$$BC = \frac{SdB}{Qdt}, \quad (4.6)$$

missä dt on kulunut aika, S filterinauhan tarkasteltavan osan pinta-ala ja Q näytteen tilavuusvirtaus. Tämä tarkastelu ei kuitenkaan riitä, sillä tarkastelupisteen kuormituksen kasvaessa valon vaimentumisen ja BC :n suhde ei pysy vakiona. Tätä ilmiötä kutsutaan kuormitusefektiä (engl. Loading effect). Kuormitusefektin vaikutusta valon vaimentumiseen voidaan arvioida lineaarisella korjauskertoimella, jonka voi laskea yhtälöstä

$$ATN = \frac{1}{k} (1 - \exp(-kB\sigma_b)), \quad (4.7)$$

missä σ_b on mustan hiilen massan absorptio pinta-ala ja k on laitteelle ominainen kuormituskerroin parametri. AE33:ssa käytetty σ_b on $7,77 \text{ m}^2/\text{g}$. Nämä edelliset kaavat yhdis-

tämällä saadaan yhtälö,

$$BC = \frac{dATN}{dt} \cdot \frac{S}{\sigma_b Q} \cdot \frac{1}{1 - k \cdot ATN} \quad (4.8)$$

minkä avulla mustan hiilen massakonsentraatio saadaan laskettua huomioimalla myös kuormitusefektin vaikutus. AE33:ssa valon vaimentumista mitataan kahdesta mittauspisteestä (engl. Dual spot), minkä avulla laite havaitsee kuormitusefektin aiheuttaman eron mittauspisteiden välillä (Drinovec et al. 2015). Tämän avulla laite pystyy korjaamaan mitaustulosta mittauksen aikana. Lopulliseen mitaustulokseen vaikuttaa vielä näytevirtauksen vuotaminen sekä mitattavan valon sironta. Lopullinen BC-pitoisuus lasketaan kaavalla

$$BC = \frac{\Delta \frac{ATN}{100}}{\Delta t} \cdot \frac{S}{\sigma_b C Q (1 - \zeta)} \cdot \frac{1}{1 - k \cdot ATN}, \quad (4.9)$$

missä ζ on virtauksen vuotokerroin (engl. Leakage factor) ja C on ylimääräisen sironnan korjauskerroin (engl. Mulpile scattering parameter) (Drinovec et al. 2015). Yhtälössä ATN on jaettu 100:lla sen alkuperäisen määritelmän (4.4) takia.

AE33 mittaa valon vaimenemista myös muilla aallonpituuksilla 880 nm lisäksi. Tämän avulla voidaan arvioida esimerkiksi biomassan polton osuutta mitatusta päästöstä (*Aethalometer® Model AE33 User Manual* 2019). AE33:lla pystytään mittaamaan sekuntiresoluutiolla, mutta mitaustuloksessa esiintyy tällöin kohinaa. Tässä työssä AE33:lla on mitattu sekuntiresoluutiolla, mutta mitaustuloksia on käsitelty vähintään 20 sekunnin keskiarvolla, jolloin kohinan vaikutus on pienempi.

4.3 Kiinteiden hiukkasten mittaaminen

Tässä työssä hiukkasten haihtuvuutta tutkittiin termodenuuderin avulla. Termodenuuderi poistaa näytteen haihtuvat aerosolihiukkaset tai hiukkasten päällä olevat haihtuvat pinnoitteet lämpökäsittelyn avulla. Näytteen lämpötilaa kohottamalla edellä mainitut haihtuvat yhdisteet eivät pysy hiukkasfaasissa vaan ne siirtyvät kaasufaasiin. Heikosti haihtuvat kiinteät hiukkaset taas pysyvät hiukkasfaasissa. Termodenuuderissa näyte ohjataan kuumentamisen jälkeen viilennysputkeen, jonka seinällä on aktiivihiilisuodatin. Näyteilman nopea viilentäminen aiheuttaa aerosoliin termoforeettista liikettä (Keh ja Ou 2004). Koska haihtuvat yhdisteet ovat kaasufaasissa, termoforeesi vaikuttaa niihin voimakkaasti, jolloin nämä yhdisteet päätyvät viilennysputken seinälle ja samalla ne suodattuvat aktiivihiilisuodattimessa. Ilmiötä kutsutaan adsorptioksi. Termoforeesi vaikuttaa myös kiinteisiin hiukkasiin, mutta ne selviävät viilennysputken läpi, sillä termoforeesin vaikutus hiukkasen liikkeeseen on pienempi kuin kaasumaisilla yhdisteillä. Kiinteät hiukkaset siis selviävät todennäköisemmin viilennysputken läpi. Viilennysputken jälkeen näytteessä onkin jäljel-

lä vain kiinteitä hiukkasia. Kuitenkin myös osa kiinteistä hiukkasista katoaa näytteestä termoforeettisten häviöiden takia. (Burtscher et al. 2001)

Termodenuuderin lämpötilaa säätelemällä voidaan määrittää eri yhdisteiden osuus mitattavasta näytteestä, sillä eri yhdisteet haihtuvat eri lämpötiloissa (Burtscher et al. 2001). Tässä työssä termodenuuderin lämpötila on asetettu vakioksi 265 asteen lämpötilaan. Tässä lämpötilassa suurin osa haihtuvista yhdisteistä ei enää selviä lämpökäsittelystä, jolloin vain kiinteät hiukkaset jäävät jäljelle mitattavaan näytteeseen.

4.4 Hiukcashäviöt

Aerosolimittauksissa on aina mukana hiukcashäviöitä. Häviöitä syntyy muun muassa näytelinjastossa, jossa osa hiukkasista törmää näytelinjojen seiniin. Häviöiden syntyyn vaikuttaa merkittävästi hiukkasten koko ja muut ominaisuudet, mutta lisäksi muun muassa näytelinjan pituus ja linjassa kulkevan näytteen virtausnopeus (Willeke ja Baron 2005). Häviöitä voi syntyä myös esimerkiksi sähköisistä ja termoforeettisista syistä (von der Weiden et al. 2009). Mittaustuloksia onkin syytä korjata arvioimalla häviöiden vaikutusta. Tässä työssä merkittävimmät häviöt tapahtuvat näytelinjaston läpäisyssä sekä näytteen kuumentamisen yhteydessä.

4.4.1 Näytelinjan läpäisytehokkuus

Näytelinjaston hiukcashäviöt riippuvat samoista tekijöistä kuin hiukkasten hengitystiedepositio, jota käytiin läpi osiossa 3.1.1. Alle 100 nm hiukkasten merkittävin häviöitä aiheuttava mekanismi on diffuusio. Diffuusion voimakkuutta kuvataan termillä diffuusiokerroin D , joka määritellään kaavalla

$$D = \frac{k_b T C_c}{3\pi\mu d_m}, \quad (4.10)$$

missä k_b on Boltzmannin vakio, T väliaineen lämpötila, C_c Cunninghamin liukukorjauskerroin, μ väliaineen dynaaminen viskositeetti ja d_m hiukkasen liikkuvuuskoko. Kaavan avulla voidaan havaita, että diffuusion voimakkuus kasvaa hiukkaskoon pienentyessä. Näytelinjassa diffuusiosta aiheituvia häviöitä voidaan arvioida kaavalla

$$\eta_{\text{dif}} = \exp(-\xi \text{Sh}), \quad (4.11)$$

missä η_{dif} on hiukkasten läpäisytehokkuus ja Sh on Sherwoodin luku (Willeke ja Baron 2005). Termi ξ määritellään kaavalla

$$\xi = \frac{\pi D L}{Q}, \quad (4.12)$$

missä L on näytelinjan pituus ja Q näytteen tilavuusvirtaus. Voidaankin havaita, että diffuusiosta johtuvat häviöt pienenevät näytelinjan lyhentyessä ja tilavuusvirtauksen kasvaessa. Kaavassa (4.11) esiintyvä Sherwoodin luku riippuu näytevirtauksen laminaarisuudesta. Laminaarisessa virtauksessa Sherwoodin luku voidaan laskea seuraavasti (Holman 1972):

$$\text{Sh} = 3.66 + \frac{0.2672}{\xi + 0.10079\xi^{(1/3)}}. \quad (4.13)$$

Turbulenttisessa virtauksessa Sherwoodin luku puolestaan on

$$\text{Sh} = 0.0118\text{Re}^{(7/8)} \left(\frac{\mu}{\rho_a D} \right)^{1/3}, \quad (4.14)$$

missä Re on Reynoldsin luku ja ρ_a on ilman tiheys (Holman 1972).

Diffuusion vaikutus hiukkashäviöihin yli 100 nm hiukkasilla on hyvin pieni. Hiukkaskoon kasvaessa inertiaaliset ja gravitaatiosta johtuvat häviötekijät voimistuvat. Gravitaation aiheuttamat häviöt johtuvat siitä, kun hiukkaset menettävät korkeuttansa näytelinjassa ja lopulta törmäävät linjan alaseinään. Laminaarisessa virtauksessa gravitaationaalisten häviöiden vaikutusta kuvataan kaavalla (Heyder ja Gebhart 1977)

$$\eta_{\text{graf}} = 1 - \frac{2}{\pi} \left[2\epsilon \sqrt{1 - \epsilon^{2/3}} - \epsilon^{1/3} \sqrt{1 - \epsilon^{2/3}} + \arcsin(\epsilon^{1/3}) \right]. \quad (4.15)$$

Termi ϵ määritellään kaavalla

$$\epsilon = \frac{3}{4} \frac{Lv_{ts}}{d_a U} \cos(\theta), \quad (4.16)$$

missä v_{ts} on hiukkasen terminen asettumisnopeus, d_a hiukkasen aerodynaaminen koko, U näytevirtauksen nopeus ja θ näytelinjan kallistumiskulma asteina (Heyder ja Gebhart 1977). Turbulenttisessa virtauksessa gravitaationaaliset häviöt lasketaan kaavalla

$$\eta_{\text{graf}} = \exp \left(\frac{-dLv_{ts}}{Q} \cos(\theta) \right), \quad (4.17)$$

missä d on näytelinjan halkaisija (Schwendiman et al. 1975). Näiden tekijöiden lisäksi häviöitä syntyy näytelinjaston mutkissa. Kuten impaktoriasteissa, linjaston mutkissa hiukkaset eivät välttämättä selviä tiukoista mutkista, jolloin hiukkaset törmäävät putken seinään. Laminaarisessa virtauksessa ilmiön voimakkuutta kuvataan kaavalla

$$\eta_{\text{mutka}} = \left[1 + \left(\frac{\text{Stk}}{0.171} \right)^{0.452 \frac{\text{Stk}}{0.171} + 2.242} \right]^{\frac{-2}{\pi} \phi}, \quad (4.18)$$

missä ϕ on mutkan kaartumiskulma (Pui et al. 1987). Turbulenttisessa virtauksessa hiukkasten läpäisytehokkuus linjaston mutkissa määritellään kaavalla

$$\eta_{\text{mutka}} = \exp(-2.823\text{Stk}\phi'), \quad (4.19)$$

missä ϕ' on kaartumiskulma radiaaneina (Pui et al. 1987). Kaavoissa esiintyvä Stokesin luku Stk määritellään kaavalla

$$\text{Stk} = \frac{d_a^2 \rho C_c U}{18 \mu_a d}, \quad (4.20)$$

missä ρ on hiukkasen tiheys ja μ_a ilman dynaaminen viskositeetti. Lopulta hiukkasten kokonaisläpäisytehokkuus η_{tot} saadaan laskettua kaavalla

$$\eta_{\text{tot}} = \eta_{\text{dif}} \eta_{\text{grav}} \eta_{\text{mutka}}. \quad (4.21)$$

Tämän työn mittauksissa hiukkasten läpäisytehokkuus näytelinjastossa on laskettu edellä mainittujen kaavojen avulla.

4.4.2 Termoforeettiset häviöt

Kuten todettua, termodenuuderissa syntyy hiuklashäviöitä termoforeesin myötä. Termoforeesissa lämpötilagradientti aiheuttaa hiukkasissa liikettä kohti matalampaa lämpötilaa. Tällöin lämpötilan vaihtelut näytelinjastossa voivat aiheuttaa termoforeettisia häviöitä. Hiukkasen saamaa termoforeettista nopeutta v_{th} voidaan arvioida kaavalla

$$v_{\text{th}} = -K \frac{\mu_a}{\rho_a T_0} \nabla T, \quad (4.22)$$

missä K on hiukkasen koosta riippuva termoforeesikerroin, μ_a ilman dynaaminen viskositeetti, ρ_a ilman tiheys ja ∇T lämpötilagradientti ja T_0 lämpötila hiukkasen välittömässä läheisyydessä (Keh ja Ou 2004). Termoforeesin vaikutus on suurimmillaan alle 10 nm hiukkasilla, ja sen vaikutus tasaantuu suuremmilla hiukkasilla. Tässä työssä termodenuuderin termoforeettisia häviöitä on arvioitu käyttämällä kokeellisesti määritettyä mallia termodenuuderin hiuklashäviöistä mittaustilassa.

Arviot tämän työn hiuklashäviöistä hiukkaskoon funktiona on esitetty kuvassa 5.2. Häviökorjausten avulla mittaustulosta voidaan korjata vastaamaan paremmin ilmakehän todellista hiukkaspitoisuutta.

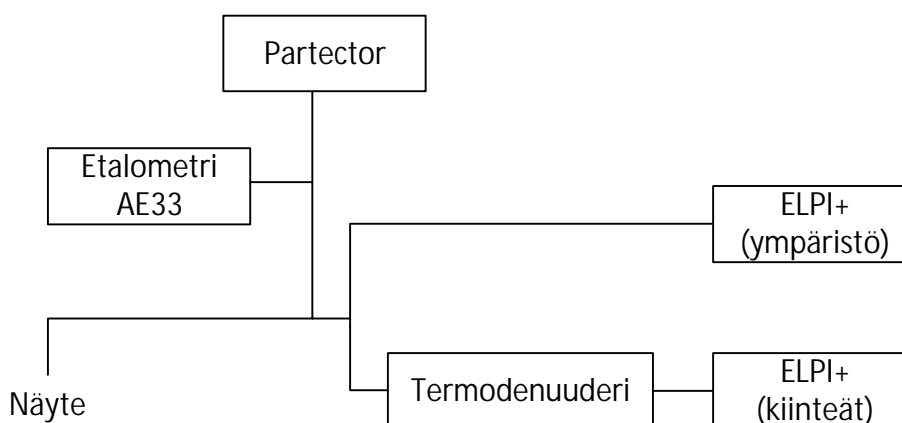
5 TYÖN ULKOILMAMITTAUKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY

Tämän työn ulkoilmamittaukset suoritettiin pääkaupunkiseudulla elokuussa 2019. Tässä luvussa on esitetty mittausten käytännön järjestelyt ja tulosten käsittelyssä huomioidut tekijät. Lisäksi tutustutaan työn mittausympäristöihin. Ensiksi tutustutaan työn mittausjärjestelyihin.

5.1 Näytteenotto ja mittalaitteisto

Tämän työn mittaukset suoritettiin Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratorion ATMo-Lab (engl. Aerosol and Trace gas Mobile Laboratory) -mittausautolla. ATMo-Lab on suurikokoinen pakettiauto, jossa näytelinjasto kootaan auton takaosaan. Autossa mitattava näyte otetaan auton etuosasta tuulilasin yläpuolelta. Auton käyttö mittauksissa mahdollistaa nopean siirtymisen eri ympäristöjen välillä sekä myös liikkuvat mittaukset liikenteen seassa. Kuvia mittausautosta on esitetty liitteessä D.

Tässä työssä käytettyjen mittalaitteiden toimintaperiaatteet on esitetty tarkemmin luvussa 4. Mittauksissa oli käytössä kaksi ELPI+ -laitetta, etalometri AE33 ja Partector. Tämän lisäksi käytössä oli termodenuuderi, jota käytettiin toisen ELPI+ -linjan kuumentamiseen. Kaaviokuva mittausten näytelinjastosta ja laitteista on esitetty kuvassa 5.1.

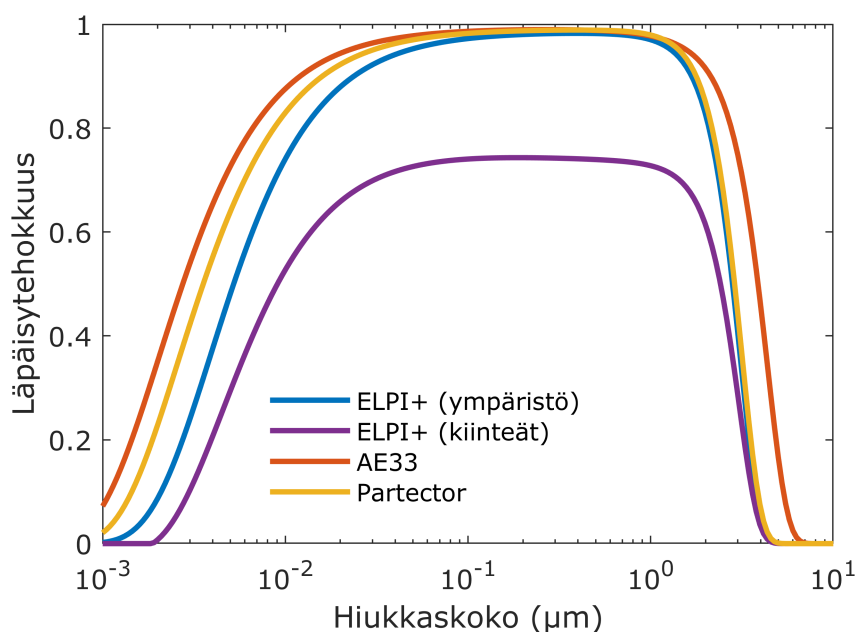


Kuva 5.1. Työn ulkoilmamittausten näytelinjasto ja mittalaitteet kaaviokuvana.

Työn mittausjärjestelyt mahdollistavat sekä LDSA:n että BC:n yhtäaikaisen mittaamisen, jolloin näiden välistä suhdetta pystytään vertailemaan jatkuvasti. Lisäksi termodenuuderin käyttö mahdollistaa jatkuvan vertailun kiinteiden ja kaikkien ympäristön hiukkasten kokojakaumien välillä. Tätä tietoa voidaan hyödyntää hiukkasten ikääntymisen vaikutusten arvioinnissa, mikä auttaa BC:n ja LDSA:n vertailun analysoimisessa. LDSA-pitoisuutta mitataan työssä samaan aikaan sekä ELPI+:lla että Partectorilla, mikä mahdollistaa näiden mittaustekniikoiden välisen vertailun kaupunkiympäristössä. Samankaltaista vertailua ELPI+:n ja mittaussensorien välillä ei ole aiemmin toteutettu.

5.1.1 Näytelinjaston häviöt

Osiossa 4.4 käsiteltiin näytelinjaston hiuklashäviöihin vaikuttavia tekijöitä. Jotta mittaus-tulos vastaisi mahdollisimman paljon oikeata ympäristön aerosolia, on hiuklashäviöt otettava huomioon myös tulosten käsittelyssä. Tämän takia näytelinjaston häviöt on selvitettävä tarkasti. Tässä työssä hiuklashäviöitä syntyy eniten näytelinjaston läpäisyssä sekä termodenuuderissa termoforeettisista syistä.



Kuva 5.2. Näytelinjaston läpäisytehokkuus hiukkaskoon funktiona.

Kuvassa 5.2 on esitetty tämän työn mittauksen arvioidut hiuklashäviöt hiukkaskoon funktiona. Kuten havaitaan, häviöt ovat suurimmillaan alle 10 nm sekä yli 2.5 μm hiukkasilla. Tämä johtuu osiossa 4.4 mainituista diffuusio- ja inertiahäviöistä. Lisäksi havaitaan, että kiinteiden hiukkasten läpäisytehokkuus on heikompi termodenuuderissa syntyvien termoforeettisten häviöiden takia. Hiuklashäviöiden vaikutusta työn tuloksiin käsitellään osiossa 5.3.

5.2 Mittauspaikat

Työn mittauksia tehtiin sekä paikallaan että ajossa. Paikallaan olo -mittauksia, eli stationäärimittauksia, tehtiin pääkaupunkiseudulla yhteensä kolmessa eri ympäristössä. Nämä mittausympäristöt olivat kaupunkikeskustan katukuilu, vilkasliikenteinen moottoritie sekä satama-alue. Näiden lisäksi työssä tehtiin ajomittauksia, joissa ajoreitti sisälsi edellä mainitut ympäristöt. Kuvia työn mittauspaikoista on esitetty liitteessä D.

Katukuilu

Mittaukset katukuilussa suoritettiin Helsingin Mäkeläkadulla. Tarkka mittaussijainti on Helsingin seudun ympäristöpalveluiden (HSY) pysyvän mittausaseman vieressä osoitteessa Mäkeläkatu 50. Vuonna 2018 mittausaseman vieressä Mäkeläkadulla ajoi keskimäärin 28 100 ajoneuvoa arkivuorokaudessa. Tästä liikenteestä noin 10 % oli raskasta liikennettä. Mittausaseman kohdalla katukuilun leveys on 42 metriä ja ympäröivät rakennukset ovat 17 metriä korkeita (HSY 2018). Mäkeläkadulla on tehty useita tutkimuksia liittyen kaupunkiaerosolin mittaamiseen.

Katukuilussa katuja ympäröivät talot heikentävät ympäristön ilman vaihtumista, jolloin päästöjen laimentuminen katukuilussa on heikompaa kuin avoimessa ympäristössä. Katukuilussa sekoittuukin sekä liikenteen tuoreet että ikääntyneet päästöt. Mäkeläkadulla mitatut pitoisuudet edustavat tasoa, jolle ihmiset altistuvat kaupunkikeskustan vilkasliikenteisissä katukuiluissa (HSY 2018).

Mäkeläkadulla mittausauto sijaitsi kohdassa, jossa etäisyys ajokaistan reunasta auton näytteenottoon oli noin metrin ja viereisestä rakennuksesta noin 3 metriä. Molempiin ajo-suuntiin on 3 ajokaistaa, joiden välissä on myös raitiovaunun kiskot ja puurivistö. Ajonopeuden rajoitus on 50 km/h (HSY 2018). Mittauspaikan kohdalla liikenne on kuitenkin usein ruuhkautunutta liikennevalojen takia.

Stationäärimittauksia suoritettiin Mäkeläkadulla kahtena päivänä 13.8.2019 ja 20.8.2019. Mittauksia tehtiin aikavälillä klo 6–21.

Moottoritie

Moottoritieympäristön mittaukset suoritettiin Espoon Friisilässä Länsiväylän vieressä. Mittauspaikan lähin osoite on Kuitinmäentie 31 ja mittauspaikan vieressä oli jälleen HSY:n oma mittausasema. Länsiväylän mittausaseman ympäristö edustaa vilkasliikenteistä moottoritietä, jonka keskimääräinen arkiliikenne on 58 000 ajoneuvoa vuorokaudessa, raskaan liikenteen osuuden ollessa noin 6 %. Viereisen Kuitinmäentien keskimääräinen arkiliikenne on 11 400 ajoneuvoa vuorokaudessa. Raskaan liikenteen osuus Kuitinmäentiellä on noin 5 %. (HSY ja Niemi 2019) Etäisyys mittausauton sijainnista Länsiväylän pääajora-

dalle oli noin 20 metriä ja poistumiskaistalle noin 10 metriä. Etäisyys Kuitinmäentielle oli noin 40 metriä.

Länsiväylän ympäristö on avoin, mikä tarkoittaa sitä, että ajoneuvoliikenteen päästöt todennäköisesti laimenevat paremmin kuin edellä mainitussa katukuilu ympäristössä. Länsiväylällä korostuukin tuoreiden hiukkaspäästöjen vaikutus enemmän kuin Mäkelänkadulla. Mäkelänkadun ja Länsiväylän mittaustulosten vertailun avulla voidaan arvioida liikenneperäisten päästöjen ikääntymisen vaikutusta. Länsiväylän nopeusrajoitus on 80 km/h. Länsiväylän ja Mäkelänkadun tuloksissa voi siis näkyä myös ajonopeuden vaikutus mitattaviin pitoisuuksiin.

Stationäärimittauksia suoritettiin Länsiväylällä kahdessa eri osassa. Ensimmäinen mittaustulos suoritettiin 13.8.–14.8. ja toinen 21.8.–22.8. Mittaukset alkoivat illalla noin kello 22 aikaan ja loppuivat seuraavana päivänä noin kello 21. Molemmilla kerroilla mittaukset olivat siis käynnissä yhtäjaksoisesti lähes vuorokauden.

Satama

Satamaympäristön mittaukset suoritettiin kahdessa eri sijainnissa. Suurimman osan ajasta mittaukset olivat käynnissä Helsingin Länsisatamassa Länsiterminaali 1:n vieressä osoitteessa Tyynenmerenkatu 8. Myös Länsisatamassa mittausauto sijaitsi HSY:n mittausaseman vieressä. Länsisataman mittauspaikasta matka lähimpään laivaan ja satamaltaan reunaan oli noin 60 metriä. Mittausasemalta Tyynenmerenkadulle oli noin 50 metriä. Vuonna 2018 arkivuorokauden keskimääräinen liikenne Tyynenmerenkadulla oli noin 7 700 ajoneuvoa vuorokaudessa. Raskaan liikenteen osuus oli noin 8 %. (HSY ja Nieminen 2019) Aivan mittausaseman vieressä on bussiliikenteen parkkipaikka ja laivaan johtava ajotie. Täten myös sataman ajoneuvoliikenne on Länsisataman mittausympäristössä merkittävä päästölähde. Länsiterminaali 1:n vieressä sijaitsee Jätkäsaaren asuinalue. Voidaankin ajatella, että mitatut pitoisuudet vastaavat tyypillistä altistumista satama-asuinalueilla.

Satamaympäristön mittauksia tehtiin myös Länsisataman toisella puolella Hernesaarensa. Hernesaaren mittauspaikka sijaitsi noin 10 metrin päässä satama-altaan reunasta. Myös ympärillä olevan autoliikenteen määrä oli hyvin vähäinen. Hernesaaren mittauspaikan voidaankin ajatella edustavan enemmän varsinaisen laivaliikenteen päästöjä. Näiden kahden mittauspaikan välisellä vertailulla voidaan tunnistaa laivaliikenteen ja avoneuvoliikenteen vaikutukset satamaympäristössä. Sekä Länsisataman että Hernesaaren mittauspaikat on esitetty kuvassa 5.3.

Satamaympäristön stationäärimittaukset pidettiin 15.8.–16.8. ja 22.8.–23.8. Mittaukset aloitettiin illalla noin kello 22 ja lopetettiin seuraavana päivänä noin kello 21. Pääsääntöisesti mittauksia tehtiin Länsisataman mittauspaikassa. Hernesaaren mittausajat on esi-

Taulukko 5.1. Hernesaaren mittausten ajankohdat. Taulukossa myös mittausten ajankohdina satama-alueella liikkuneet laivat.

Päivämäärä	Mittausaika	Saapuvat/Lähtevät laivat
16.8.2020	6:40–7:22	Star, Norwegian Spirit, Serenade of the Seas
16.8.2020	16:54–17:35	Norwegian Spirit, AIDA Mar
23.8.2020	7:23–7:49	Star, SPL Princess Anastasia, Mein Schiff 1, Marina
23.8.2020	18:41–18:55	Europa



Kuva 5.3. Satama-alueen stationäärimittausten mittauspaikat. Länsisataman mittauspaikka on merkitty violetilla nuolella. Hernesaaren mittauspaikka on merkitty sinisellä nuolella. Lisäksi karttaan on merkitty satama-alueen terminaalit (karttapohja: Google Maps).

tetty minuutin tarkkuudella taulukossa 5.1. Hernesaaren mittauksia rajoitti mittausauton akunkesto. Tämän vuoksi mittauksia pyrittiin ajoittamaan laivojen saapumis- ja lähtöaikoihin. Hernesaaren mittausten aikana saapuneet ja lähteneet laivat on myös esitetty taulukossa 5.1.

Ajomittaukset

Ajomittauksia ajettiin kuvassa 5.4 esitetyllä ajoreitillä. Ajoreitti kulki myös edellä mainittujen stationäärimittauspisteiden ohi. Ajoreitti on jaettu neljään eri luokkaan: kaupunkikeskustaan, moottoritiehen, satama-alueeseen ja kaupunkitiehen. Jako mahdollistaa ajo-

mittausten tulosten vertailun stationäärimittausten kanssa. Tämän luokittelun lisäksi mittausrouteitit jaettiin vielä pienempiin osiin esimerkiksi kadun perusteella. Tämä jaottelu on esitetty taulukossa 5.2.

Taulukko 5.2. Ajomittausreitit ja niiden luokittelu ympäristön mukaan.

Sijainti	Luokiteltu ympäristö
Mäkelänkatu	Kaupunkikeskusta
Sturen- ja Helsinginkatu	Kaupunkikeskusta
Mannerheimintie	Kaupunkikeskusta
Rautatienkatu	Kaupunkikeskusta
Mechelinin- ja Porkkalankatu	Kaupunkikeskusta
Tyynenmerenkatu	Satama
Länsiväylä Helsinki	Moottoritie
Länsiväylä Espoo	Moottoritie
Kuitinmäentie	Kaupunkitie
Kehä 2 ja Turunväylä	Moottoritie
Huopalahti ja Hakamäentie	Kaupunkitie



Kuva 5.4. Ajomittausten reitti. Kaupungin keskustaksi luokiteltu alue on merkitty punaisella, moottoritie sinisellä, satama-alue violetilla ja kaupunkitiet vihreällä. Lisäksi karttaan on merkitty stationäärimittausten sijainnit. Mäkelänkadun mittauspäikkä on merkitty punaisella nuolella, Länsiväylän mittauspäikkä sinisellä nuolella ja Länsisataman mittauspäikkä violetilla nuolella.

Kaupunkikeskustaan luokiteltiin alueet, jotka kuuluivat selvästi Helsingin keskustaajamaan ja sisälsivät näin kaupunkikeskustalle tyypillisiä piirteitä kuten katukuilu ympäristöjä, paljon kevyttä liikennettä ja joukkoliikennettä sekä ajoittaisia liikenneuuhkia. Moottoritiekse luokiteltiin useampikaistaiset valtatie, joiden yleinen nopeusrajoitus oli vähintään 80 km/h. Satama-alueeksi luokiteltiin Länsisataman ja Jätkäsaaren alueen tiet. Kaupunkitie määritelmään kuuluivat tiet, jotka eivät sopineet mihinkään edellä mainituista kategorioista. Nämä tiet olivat kuitenkin vilkkaasti liikennöityjä ja myös kaupungin vaikutuksen alaisia.

Liikenteen tuoreet päästöt korostuvat ajomittauksissa, sillä mittaus tapahtuu ajoneuvoliikenteen keskellä. Ajomittauksien avulla saadaankin tarkkaa tietoa juuri eri ympäristöjen ajoneuvoliikenteen päästöistä, jotka voivat vaihdella esimerkiksi liikennemäärän tai nopeusrajoituksen mukaan. On kuitenkin oletettavaa, että myös muut päästölähteet vaikuttavat ajomittauksen tuloksiin, vaikka liikenteen päästöjen osuus korostuu mittaustuloksissa.

Ajomittauksissa mittausajoreittiä ajettiin sekä kokonaan että osissa. Ajomittaukset kokonaisella mittausreitillä suoritettiin 15.8., 19.8. sekä 21.8. Näiden lisäksi ajomittauksia tehtiin myös mittauspaikkojen välisten siirtymisten aikana, jolloin mittausajoreitistä ajettiin vain osa. Mitattaessa ajoreittiä kuljettiin aina samaan suuntaan, eli kuvassa 5.4 myötäpäivään.

5.3 Tulosten käsittely

Tässä työssä esitetyissä tuloksissa on huomioitu näytelinjaston hiukkashäviöt kuvan 5.2 mukaisten arvioiden perusteella. Vaikka hiukkashäviöt voivat aerosolimittauksissa vaikuttaa huomattavasti mittaustulokseen, tässä työssä häviöiden merkitys on kuitenkin melko pieni. Tämä johtuu siitä, että pienimmät alle 20 nm hiukkaset eivät vaikuta merkittävästi tämän työn mitattaviin suureisiin, eli keuhkodesposituun pinta-alaan tai mustan hiilen massapitoisuuteen. Kuitenkin osittain hiukkashäviöiden takia tässä työssä tarkasteltavan hiukkaskoon yläraja on 1 μm . Tällöin suurempien hiukkasten inertiaaliset häviöt eivät vaikuta tulosten luotettavuuteen. Työn merkittävin häviötekijä onkin termodenuuderin termoreettiset häviöt. On kuitenkin huomioitava, että näytelinjaston läpäisytehokkuuden heikkeneminen 10 - 50 nm kokoalueella voi vaikuttaa hieman hiukkasten lukumääräkokojakaumien tarkkuuteen.

Työn tuloksissa esitetyt keskiarvot on laskettu mittaustulosten geometrisesta keskiarvosta. Tämä johtuu siitä, että esiintyvien pitoisuuksien todennäköisyys on normaalijakautunut logaritmisella asteikoilla, jolloin geometrinen keskiarvo antaa tarkemman arvion jakauman keskikohdasta kuin aritmeettinen keskiarvo. Mitattujen pitoisuuksien geometrisen keskiarvo antaa myös arvion mittausympäristön yleisimmästä tilanteesta. Geometrinen

keskiarvo $g(x)$ lasketaan kaavalla

$$g(x) = (x_1 * x_2 * x_3 * \dots * x_n)^{\frac{1}{n}}, \quad (5.1)$$

missä luvut $[x_1, x_n]$ ovat positiivisia yksittäisiä mittaustuloksia ja n mittaustulosten lukumäärä. Tässä työssä tulosten geometrinen keskiarvo on laskettu käyttämällä yksittäisinä mittaustuloksina mitattujen arvojen aritmeettisia minuuttikeskiarvoja. Ajomittausten kohdalla keskiarvo on laskettu 20 sekunnin aritmeettisista keskiarvoista, koska ajomittauksissa mittauspisteet olivat ajallisesti lyhyitä. Koska geometrisessa keskiarvossa voidaan ottaa huomioon vain positiivisia lukuja, negatiiviset mittaustulokset on hylätty tulosten käsittelyssä. Tämän merkitys tulosten luotettavuudessa on kuitenkin minimaalinen, sillä vain hyvin pieni osa mittaustuloksista oli aritmeettisen keskiarvoistuksen jälkeen negatiivisia. Myös tuloksissa esitetyissä korrelaatiokuvissa esitetyt datapisteet ovat stationäärimittauksissa mitattujen arvojen aritmeettisia minuuttikeskiarvoja ja ajomittauksissa 20 sekunnin aritmeettisiä keskiarvoja.

Koska työn kannalta oleellisin asia on BC:n ja LDSA:n pitoisuuksien vertailu, on työn tuloksissa otettu huomioon vain tilanteet, joissa molemmista suureista oli saatavissa luotettavaa dataa. Tällöin BC:n ja LDSA:n pitoisuudet ovat jatkuvasti vertailukelpoisia työssä esitetyissä tuloksissa. Mäkelänsäntien kadulta hyväksyttyä mittausdataa oli saatavilla yhteensä 1 283 minuuttia, Länsiväylältä 2 470 minuuttia, Länsisatamasta 2 138 minuuttia ja ajomittauksista 866 minuuttia. Työn tuloksissa esitetyt LDSA-pitoisuudet on mitattu ELPI+-laitteella.

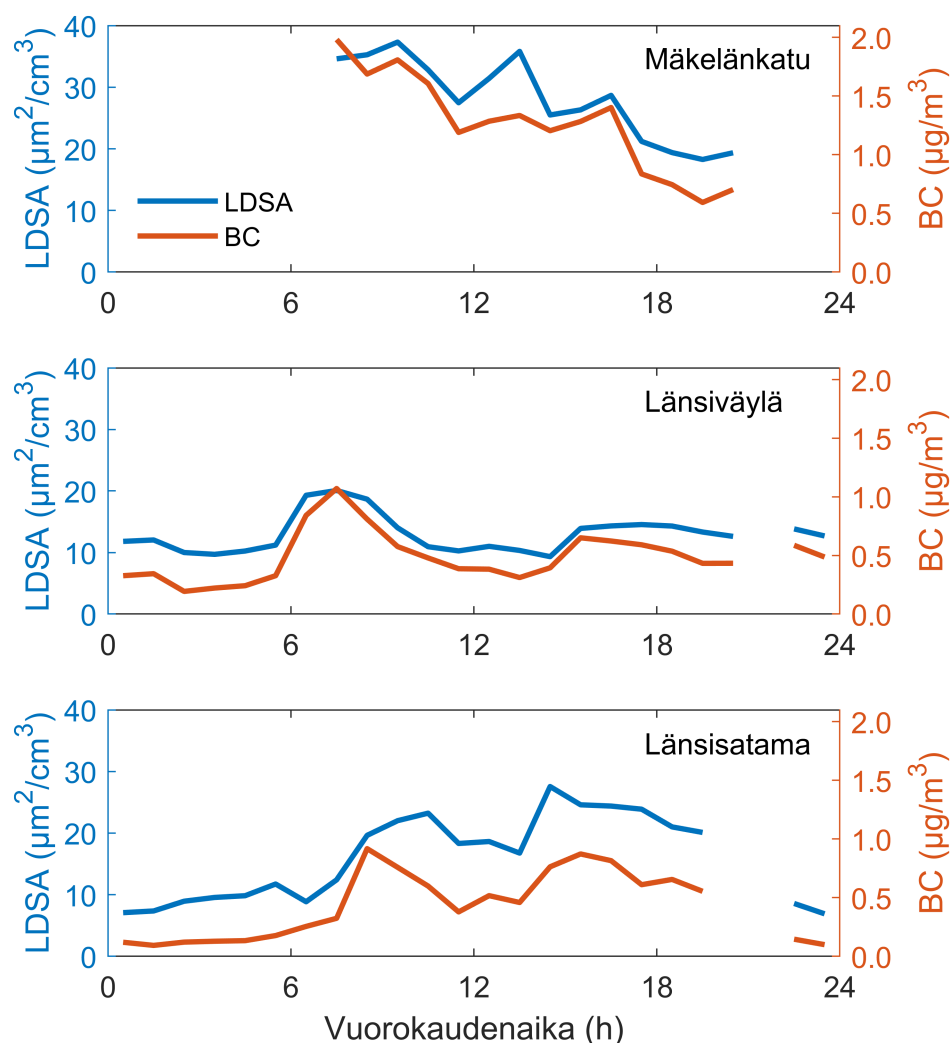
6 TULOKSET

Tässä työssä tarkastellaan LDSA:n ja mustan hiilen välistä yhteyttä pääkaupunkiseudun eri kaupunkiympäristöissä. Nämä ympäristöt ovat kaupunkikeskustan katukuilu (Mäkelänkatu), vilkasliikenteinen moottoritie (Länsiväylä) sekä satama-alue (Länsisatama). Tuloksissa vertaillaan näiden ympäristöjen hiukkaskokojakaumia sekä LDSA:n että BC:n pitoisuuksia eri vuorokaudenaikoina. Lisäksi tuloksissa arvioidaan mustan hiilen osuutta ympäristön LDSA-pitoisuudesta kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alan mittausta apuna käyttäen. Lisäksi tuloksissa on esitetty eri laitteiden vertailu, jota käytetään myös tulosten virhearvioinnissa.

6.1 LDSA ja musta hiili eri ympäristöissä

Tarkastellaan ensiksi LDSA:n ja BC:n kokonaispitoisuutta työn mittausympäristöissä eri vuorokaudenaikoina. Kuvassa 6.1 on esitetty LDSA:n ja BC:n pitoisuuksien tuntikeskiarvot mittausympäristöissä. Kuvasta havaitaan, että sekä LDSA:n että BC:n käyttäytyminen vaihtelee merkittävästi ympäristön mukaan. Sekä Mäkelänkadulla että Länsiväylällä liikenteen vaikutus molempiin suureisiin on havaittavissa korkeista pitoisuuksista noin kello 8 ja 16 kohdalla. Varsinkin Länsiväylällä liikenteen vaikutus molempiin suureisiin on selvä. Molemmissa ympäristöissä myös aamupäivän liikenne aiheuttaa suuremmat pitoisuudet kuin iltapäiväliikenne. Mäkelänkadulla BC-pitoisuus laskee hieman ruuhkapiikkien välissä kello 10–15, kun taas LDSA-pitoisuus kohoaa kello 12 aikoihin. Tämä voi johtua katukuilu ympäristöstä, jossa päästöt saattavat jäädä ympäristöön pidemmäksi ajaksi heikon ilmanvaihdon takia. Tällöin BC:n pitoisuus voisi laskea liikenteen hiljentyessä, mutta LDSA-pitoisuus kohota hiukkasten ikääntymisestä johtuvan kasvun sekä sekundääristen hiukkasten muodostumisen myötä. Länsiväylä on Mäkelänkatuun verrattuna huomattavasti avoimempi ympäristö, mikä selittäisi, minkä takia samaa ilmiötä ei ole havaittavissa Länsiväylän mittauksissa.

Myös Länsisatamassa aamuliikenteen aiheuttama piikki on havaittavissa sekä LDSA:n että BC:n pitoisuuksissa noin kello 8 aikoihin. Tämän jälkeen pitoisuuksien muutokset kuitenkin eroavat edellä mainituista ajoneuvoliikenneympäristöistä, sillä LDSA:n pitoisuus pysyy lähes koko päivän samassa tasossa aamun pitoisuuden kanssa. Onkin mahdollista, että ero ympäristöjen välillä johtuu juuri laivaliikenteen päästöistä. LDSA:n käyttäytymis-

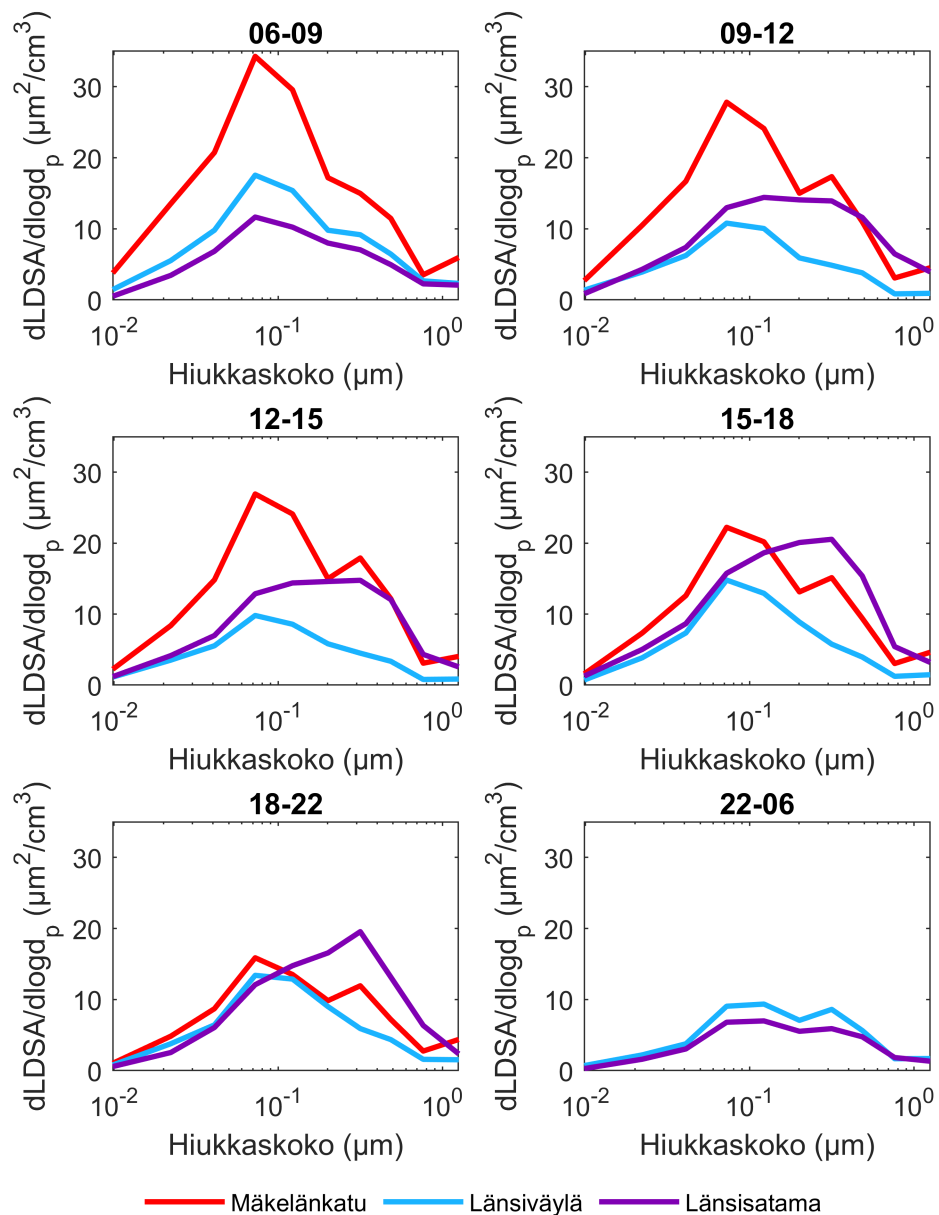


Kuva 6.1. LDSA:n ja mustan hiilen massapitoisuuden (BC) vuorokausivaihtelu eri mittausympäristöissä.

tä satama-alueella voi osittain selittää samalla ilmiöllä kuin Mäkelänkadulla, eli päästöjen ikääntymisellä. Satamassa päästöjen ikääntymisen vaikutus voi todennäköisesti olla vielä suurempi, koska laivojen päästöt saapuvat kaukaa ja siten ne viettävät enemmän aikaa ilmakehässä. Lisäksi laivaliikenteen käyttämät raskaat polttoaineet voivat lisätä päästöjen ikääntymisen vaikutuksia. Toinen selittävä tekijä on laivaliikenteen aikataulut, sillä laivaliikenne jakautuu tasaisemmin koko päivän ajalle toisin kuin ajoneuvoliikenne.

Kun tarkastellaan BC:n ja LDSA:n suhdetta kaikissa mittausympäristöissä, havaitaan, että näiden pitoisuudet ovat selvästi kytköksissä toisiinsa. Tämä vahvistaa ajatusta BC:n suuresta vaikutuksesta LDSA-pitoisuuteen. Kuvasta on myös havaittavissa, että saman BC-pitoisuuden aikana esimerkiksi Länsisatamassa on keskimäärin korkeampi LDSA:n pitoisuus kuin Länsiväylällä. Onkin mahdollista, että saman massapitoisuuden mustan hiilen hiukkaset aiheuttavat ikääntymisensä myötä suuremman LDSA-pitoisuuden sata-

massa kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä. Havaittu ero voi kuitenkin selittyä myös muiden kuin mustan hiilen hiukkasten päästöillä, joten suoraa johtopäätöstä kuvan 6.1 tulok-
sista ei voida vielä vetää. Kaikkiaan kuvan 6.1 tulosten tulkinnassa on huomioitava se,
että esitetyt pitoisuuksien vuorokausivaihtelut perustuvat lopulta vain kahden eri vuoro-
kauden mittauksiin, jolloin ne sisältävät vielä epävarmuutta näiden ympäristöjen yleisestä
tilanteesta. Mittausvuorokausien välillä olikin havaittavissa eroja tiettyinä kellonaikoina.
Kuvassa on esitetty tuntikeskiarvot vain niille tunneille, joista oli saatavilla vähintään 38
minuuttia hyväksyttyä mittausdataa. Kuvan 6.1 tulosten vaihteluväliä on arvioitu liitteessä
A.

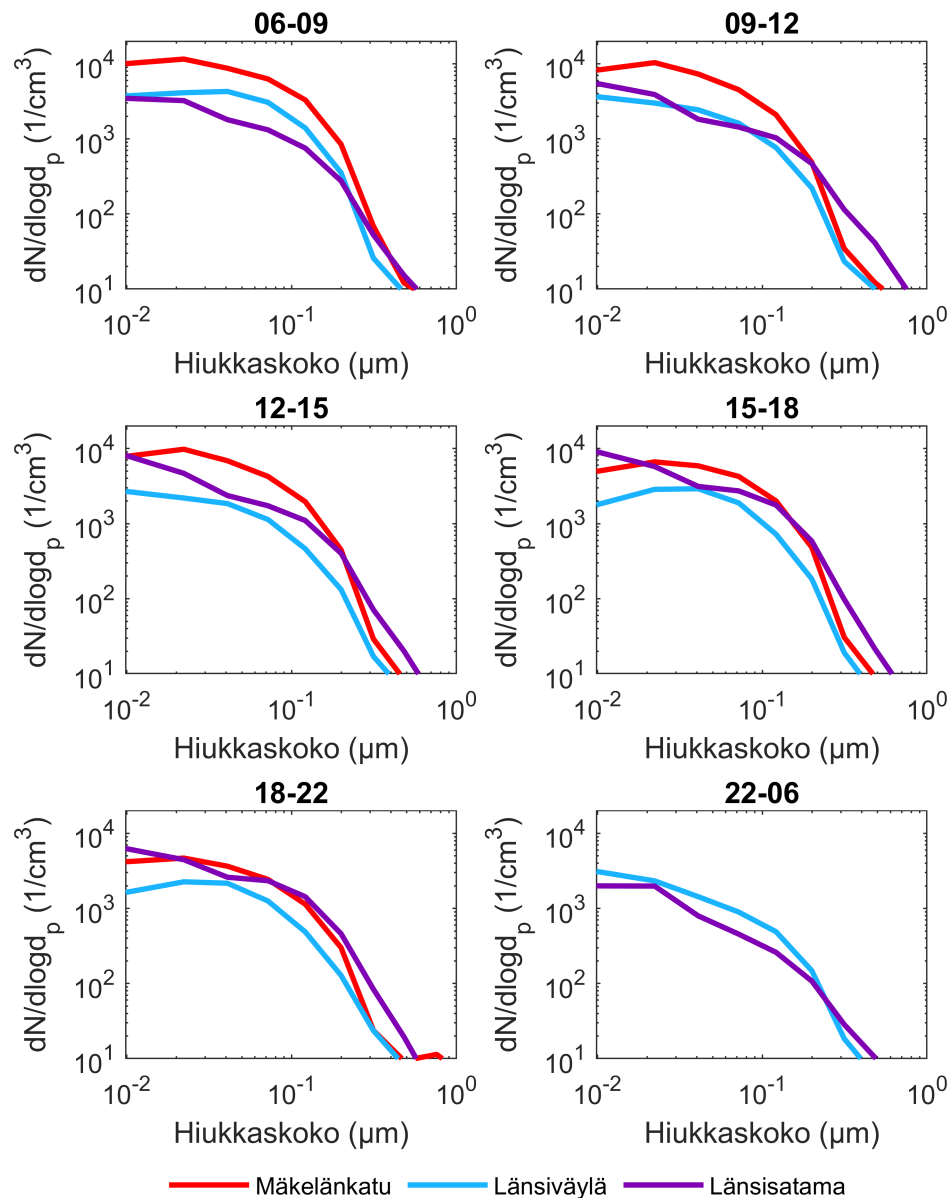


Kuva 6.2. Hiukkasten keskiarvoiset LDSA-kokojakaumat mittausympäristöissä eri vuoro-
kaudenaikoina.

Kuvassa 6.2 on esitetty ympäristöjen keskimääräiset LDSA-kokojakaumat eri vuorokaudenaikoina. Kun tarkastellaan aamun kello 6 ja 9 välistä tilannetta, havaitaan, että jokaisessa ympäristössä aamuliikenteen päästöjen vaikutus näkyy juuri 50 nm - 200 nm välisellä hiukkaskokoalueella. Tämä viittaa siihen, että mustan hiilen päästöillä on suuri vaikutus ympäristöjen LDSA:n pitoisuuksissa. Päivän edetessä eri ympäristöjen välinen tilanne kuitenkin muuttuu myös LDSA-kokojakaumia tarkasteltaessa. Länsiväylällä LDSA-kokojakauma pysyy lähes samankaltaisena koko päivän, mikä selittyy sillä, että liikenneperäisen tuoreen nokipäästön osuus on koko ajan dominoiva moottoritien vieressä. Kuitenkin Mäkelänskadulla heti aamuliikenteen jälkeen kello 6–9 LDSA-jakaumassa on havaittavassa toinen huippu noin 300 nm hiukkaskoossa. Tämä viittaa siihen, että katukuilu-ympäristöissä päästöjen ikääntyminen voi vaikuttaa merkittävästi hiukkasten keuhkodesposituun pinta-alaan. Tämä myös vahvistaa kuvan 6.1 yhteydessä esitettyä epäilyä siitä, että juuri päästöjen ikääntyminen pitää LDSA-pitoisuuden korkealla myös liikenteen ruuhkahuippujen jälkeen. Varsinkin Länsisatamassa ikääntyneiden hiukkasten merkitys LDSA:ssa kasvaa merkittävästi päivän edetessä. Ero ajoneuvoliikennerympäristöihin on huomattava, joten on perusteltua olettaa, että juuri laivaliikenne vaikuttaa huomattavasti sataman LDSA-pitoisuuteen. Satamaympäristössä mitatut LDSA-kokojakaumat tukevatkin ajatusta siitä, että kuvassa 6.1 esitettyyn iltapäivän korkeaan LDSA-pitoisuuteen vaikuttaisi juuri hiukkasten pinnoille tiivistyvät kaasumaiset yhdisteet tai ilmakehässä muodostuvat sekundääriset hiukkaset.

Kuvassa 6.3 on esitetty samojen vuorokaudenaikojen keskimääräiset kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakaumat. Mäkelänskadulla ja Länsiväylällä jakaumat ovat muodoltaan hyvin samankaltaisia, mikä on oletettavaa, sillä ympäristöissä mitatut primäärit hiukkaset ovat peräisin samasta lähteestä eli ajoneuvoliikenteestä. Tämä tukee johtopäätöstä siitä, että ympäristöjen LDSA-kokojakaumissa havaitut eroavaisuudet johtuisivat nimenomaan päästöjen erilaisesta ikääntymisestä näissä ympäristöissä. Kuitenkin Länsisatamassa kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakauma eroaa hieman ajoneuvoliikennerympäristöjen vastaavista. Havaitaan, että sekä 10 - 30 nm että yli 200 nm kokoisten kiinteiden hiukkasten osuus kokojakaumissa on suurempi kuin ajoneuvoliikennerympäristöissä. Tämä viittaa siihen, että laivojen primäärit hiukkaspäästöt eroavat myös hiukkaskooltaan ajoneuvoliikenteen vastaavista. Kuitenkin, kun vertaillaan kuvan 6.2 LDSA-kokojakaumia ja kuvan 6.3 kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakaumia, voidaan todeta, että erot ympäristöjen LDSA-kokojakaumissa eivät selity pelkästään kiinteiden hiukkasten eroista eri ympäristöissä, sillä erot kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakaumissa ovat lopulta suhteellisen pieniä. Nämä havainnot osoittavat, että sekä päästöjen ikääntymisellä että mustan hiilen hiukkasilla on merkittävä rooli ympäristöjen LDSA-pitoisuuksissa.

Toistaiseksi työn havainnot viittaavat siihen, että hypoteesi mustan hiilen ja sen pinnoille tiivistyvien yhdisteiden suuresta merkityksestä kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksissa näyttäisi pitävän paikkaansa. Päästöjen ikääntymisen vaikutukset olivat selkeinten havait-



Kuva 6.3. Kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakaumat mittausympäristöissä eri vuoro-kaudenaikoina. Ympäristön hiukkasten lukumääräkokojakaumat on esitetty liitteessä A.

tavissa ympäristöjen LDSA-kokojakaumissa. Toistaiseksi LDSA:n ja BC:n pitoisuuksien vertailu on kuitenkin tehty vain vertailemalla näiden keskiarvoisia pitoisuuksia. Seuraavaksi tutkitaan mustan hiilen ja LDSA:n yhteyttä yksityiskohtaisemmin.

6.2 LDSA:n ja mustan hiilen välinen yhteys

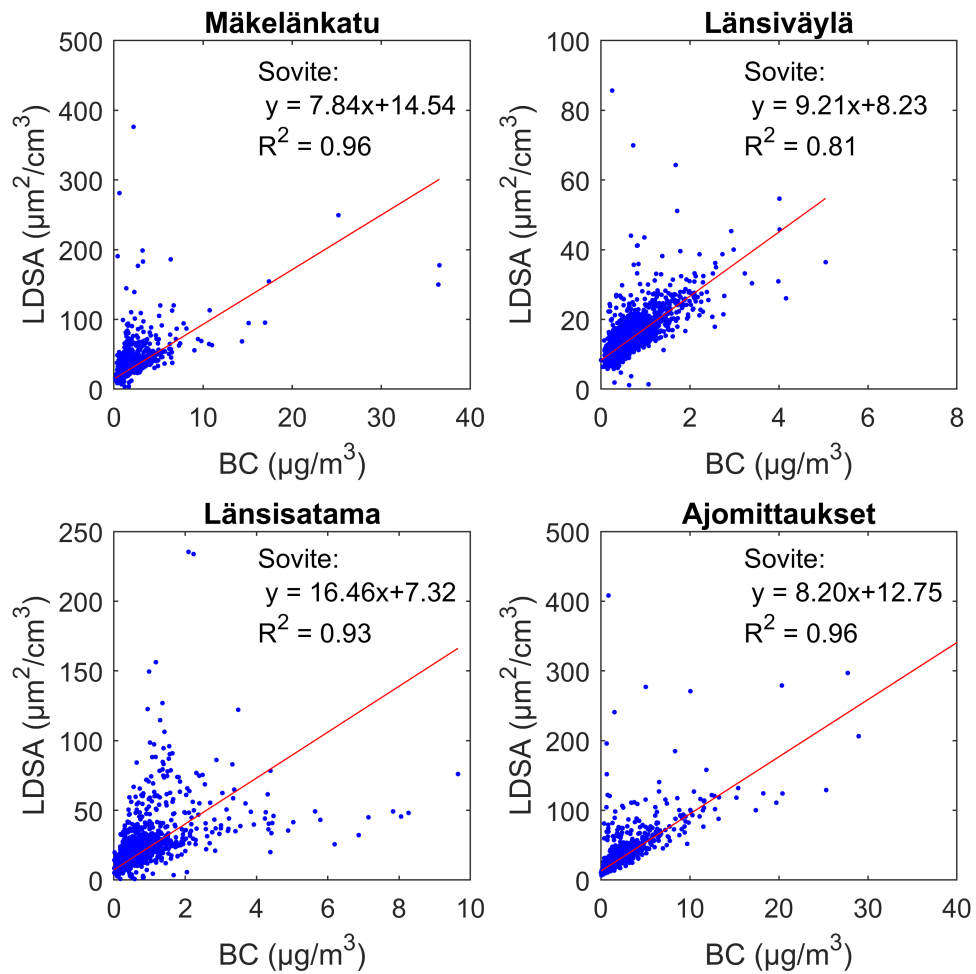
Edellisessä osiossa havaittiin, että mustalla hiilellä on selvästi vaikutusta kaupunkiympäristöjen keuhkodesoituvan pinta-alan pitoisuuksiin. Osiossa ei kuitenkaan tutkittu näiden välistä korrelaatiota. Tässä osiossa on tarkoitus selvittää, kuinka suuri osuus kaupun-

kiympäristön LDSA-pitoisuudesta liittyy juuri mustan hiilen päästöihin. LDSA:n ja mustan hiilen välistä yhteyttä tutkitaan työssä kahdella eri tavalla. Ensiksi LDSA:n ja BC:n yhteyttä tutkitaan näiden pitoisuuksien suoralla vertailulla, joka antaa suuntaa ilmiön voimakkuudesta.

6.2.1 LDSA:n ja BC:n suora korrelaatio

Kuvassa 6.4 on esitetty eri ympäristöissä mitatut LDSA-pitoisuudet BC-pitoisuuden funktiona. Kuvassa esitetyn sovitteen kulmakerroin siis kuvaa, kuinka paljon LDSA-pitoisuus keskimääräisesti kasvaa mustan hiilen massapitoisuuden kasvaessa. Tuloksissa on mukana myös vertailu ajomittauksista. Sovitteiden kulmakertoimia tarkasteltaessa voidaan havaita, että Länsisatamassa kulmakerroin on lähes kaksinkertainen ajoneuvoliikenneympäristöihin verrattuna. Ajoneuvoliikenneympäristöissä keskinäiset erot ovat puolestaan varsin pieniä. Edellisessä osiossa havaittiin, että Länsisatamassa ikääntyneiden päästöjen merkitys LDSA-pitoisuuteen vaikuttaisi olevan suuri. Tämä havainto tukee ajatusta siitä, että päästöjen ikääntymisen myötä saman massapitoisuuden mustan hiilen hiukkaset aiheuttaisivat satamassa huomattavasti enemmän LDSA-pitoisuutta kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä. Kun tarkastellaan kuvan 6.4 datapistejoukkoja, havaitaan, että liikenneympäristöissä datapisteet osuvat suhteellisen lähelle sovitetta, kun taas satamassa datapisteet jakautuvat selvästi kahteen eri joukkoon. Näistä pienemmän kulmakertoimen joukko voikin selittyä sataman ajoneuvoliikenteellä, sillä tämän joukon kulmakerroin on suunnilleen sama kuin ajoneuvoliikenneympäristöjen sovitteissa. Tällöin suuremman kulmakertoimen datapistejoukon voisi ajatella edustavan laivaliikenteen osuutta. On kuitenkin todettava, että myös muut hiukkaset voivat vaikuttaa vertailun taustalla. Varsinkin Länsisatamassa on havaittavissa pisteitä, joissa LDSA-pitoisuus on ollut hyvin korkealla matalan BC-pitoisuuden aikana. On siis mahdollista, että suuri LDSA-pitoisuus selittyy muiden kuin mustan hiilen hiukkasten vaikutuksesta. Sovitteiden vakiotermi korjaa muiden hiukkasten vaikutusta, mutta on mahdollista, että muiden hiukkasten vaikutusta on mukana myös sovitteiden kulmakertoimissa. Kuitenkin sovitteiden hyvät R^2 -arvot viittaavat siihen, että BC:n ja LDSA:n välinen yhteys on varsin stabiili.

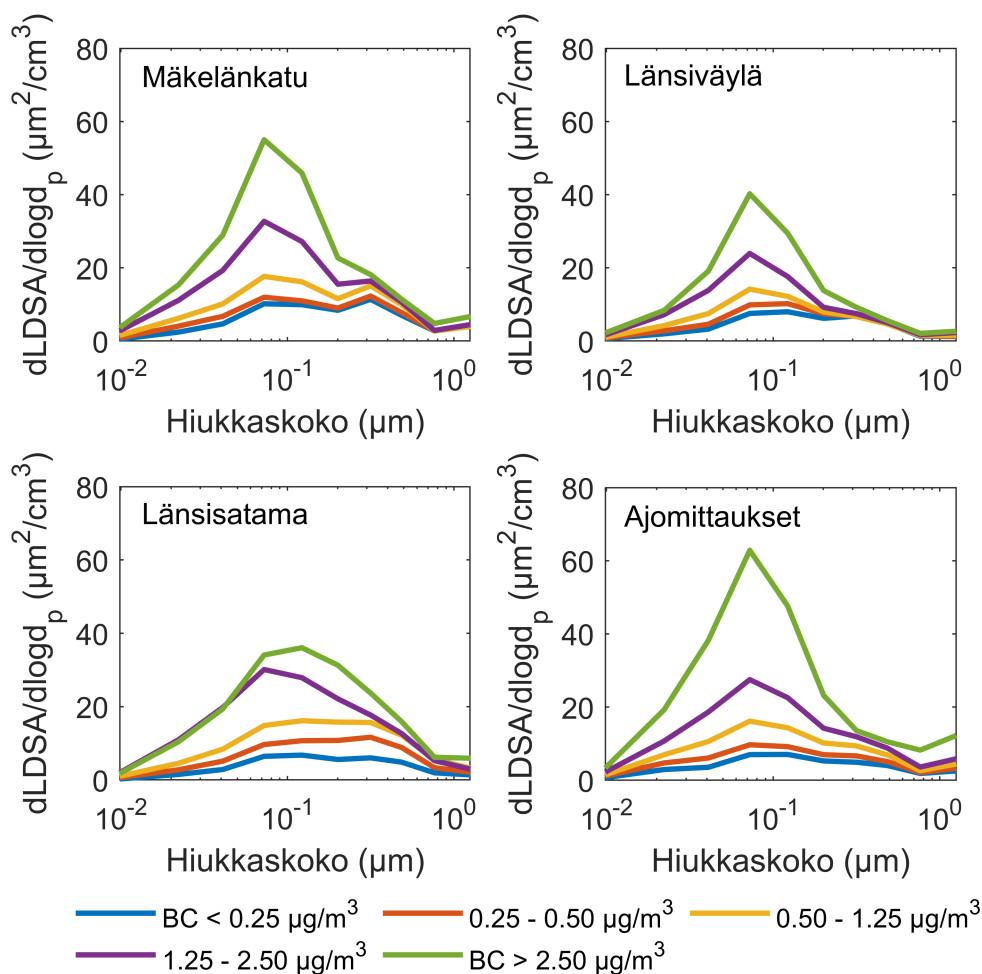
Jotta mustan hiilen vaikutusta LDSA-pitoisuuteen voidaan arvioida tarkemmin, täytyy tarkastella BC-pitoisuuden yhteyttä LDSA-kokojakaumiin. Tällöin voidaan nähdä, havaitaanko muutos juuri nokihiukkasten hiukkaskoossa, vai liittyykö se johonkin muuhun päästöön, joka tapahtuu samanaikaisesti nokipäästön kanssa. Kuvassa 6.5 on esitetty ympäristöjen keskimääräiset LDSA-kokojakaumat eri BC-pitoisuuksien mukaan. Kuvasta havaitaan, että jokaisessa ympäristössä kasvava BC-pitoisuus kasvattaa merkittävästi LDSA-kokojakaumaa 100 nm hiukkaskoossa, eli juuri mustan hiilen hiukkasten kokoalueella. Havainto viittaa siihen, että juuri musta hiili on suuressa roolissa kasvaneessa LDSA-pitoisuudessa. Lisäksi BC:n vaikutus kokojakauman piikin korkeuteen näyttäisi olevan lä-



Kuva 6.4. BC:n ja ELPI+:lla mitatun LDSA:n välinen korrelaatio mittausympäristöissä.

hes yhtä suuri jokaisessa ympäristössä. Mäkelänkadun ja ajomittauksen yli $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ -tapauksissa keskimääräinen BC-pitoisuus on suurempi kuin Länsisatamassa tai Länsiväylällä, mikä selittää eron yli $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ BC-pitoisuuden kokojakaumissa.

Kuvan 6.5 kokojakaumissa on havaittavissa myös eroja ympäristöjen välillä. Länsisatamassa kokojakauman BC-pitoisuuden myötä kasvava huippu on leveämpi ja suuremmassa koossa kuin muissa ympäristöissä. Tämä viittaa siihen, että satamassa nokihiukkaset voisivat olla ikääntymisen myötä kasvaneet isommiksi ja siten myös vaikuttaisivat enemmän LDSA-pitoisuuteen. Tämä selittäisi myös kuvan 6.4 tulosta. Myös Mäkelänkadulla on havaittavissa toinen kokojakauman moodi noin 300 nm kohdalla. Moodin yhteys BC-pitoisuuteen ei kuitenkaan ole niin selvä kuin Länsisatamassa. Tämä viittaisikin siihen, että ikääntynyt päästö vaikuttaa katukuilussa jatkuvasti, jolloin sen vaikutukset eivät näy suoraan BC-pitoisuuden funktiona. On siis mahdollista, että kuvassa 6.4 esitetystä Mäkelänkadun tuloksessa osa mustan hiilen vaikutuksesta on mukana sovituksen vakiotermessä, jolloin se ei näy kulmakertoimessa. Sekä Länsiväylällä että ajomittauksissa mustan hiilen vaikutus puolestaan painottuu lähinnä noin 100 nm kokoon, mikä viittaa siihen, että hiuk-



Kuva 6.5. Keskimääräinen LDSA-kokojakauma vallitsevan BC-pitoisuuden mukaan.

kasten ikääntymisellä ei ole suurta vaikutusta. Samankaltainen tulos saatiin Länsiväylän kohdalla jo kuvassa 6.2.

Kaikkiaan tämän osion tulokset vahvistavat käsitystä siitä, että mustan hiilen merkitys kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksissa on suuri. Tulokset viittaavat siihen, että tämä johtuisi juuri päästöjen ikääntymisen vaikutuksista. Tulosten mukaan sama BC-pitoisuus aiheuttaisi huomattavasti korkeamman LDSA-pitoisuuden satamassa kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä. Toistaiseksi BC:n ja LDSA:n yhteyttä on kuitenkin tutkittu vain suoralla vertailulla, mikä ei ota kantaa tuloksen taustalla vaikuttaviin mekanismeihin. On siis mahdollista, että tässä osiossa havaitut tulokset voivat osittain selittyä muiden kuin mustan hiilen hiukkasten vaikutuksesta. Seuraavassa osiossa tutkitaan tarkemmin, mistä tämän osion havainnot voisivat johtua.

6.2.2 Kiinteiden hiukkasten pinta-alan vaikutus

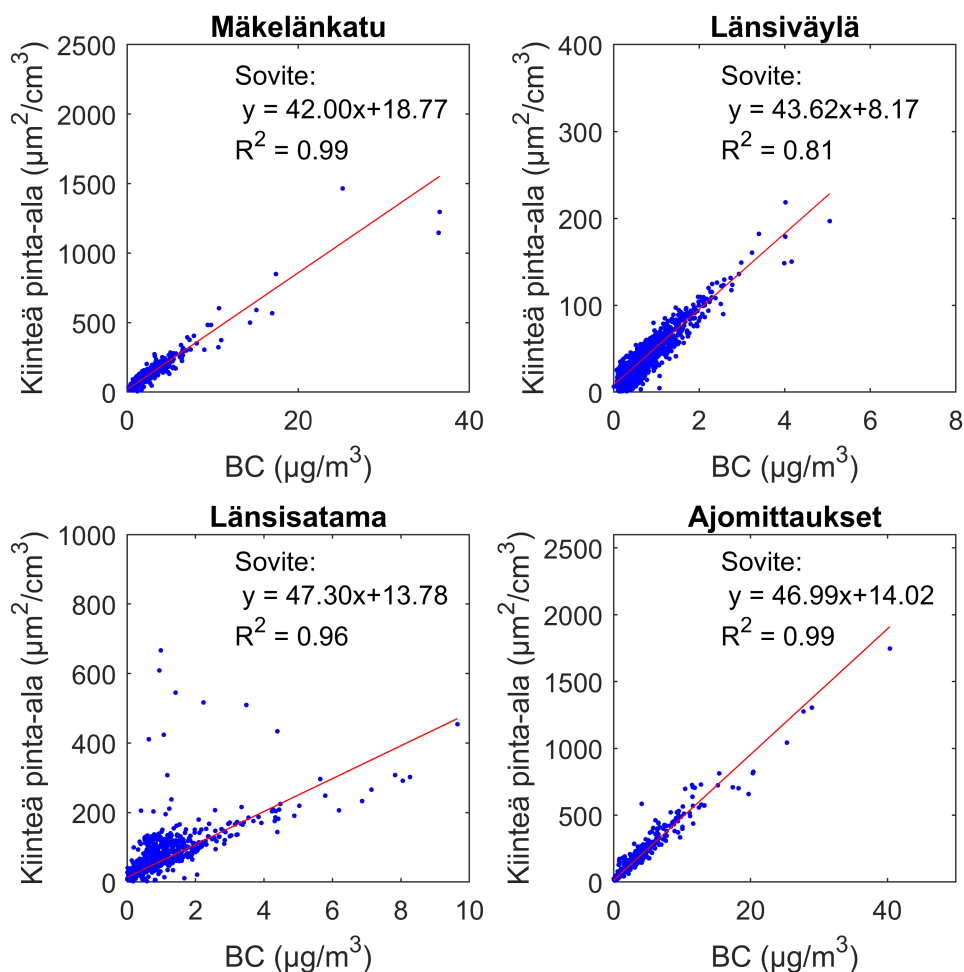
Edellisessä osiossa vertailtiin hiukkasten keuhkodepositoivan pinta-alan pitoisuutta ja mustan hiilen massapitoisuutta. Tämä vertailu ei kuitenkaan ota suoraan kantaa työn ha-

vaintojen taustalla vaikuttaviin tekijöihin. LDSA:n ja BC:n välisen yhteyden selvittämisessä olisikin hyvä tiedostaa, kuinka paljon eri ympäristöissä kiinteiden hiukkasten pinta-ala kasvaa kaasumaisten yhdisteiden tiivistymisen takia, ja kuinka paljon tämä vaikuttaa keuhkodepositoivaan pinta-alaan. Lisäksi täytyy tietää, kuinka suuri osuus kiinteiden hiukkasten pinta-alasta on mustaa hiiltä. Näitä tietoja yhdistämällä BC:n ja LDSA:n välinen yhteys voidaan määrittää yksityiskohtaisemmin.

Mustan hiilen ja kiinteiden hiukkasten pinta-alan yhteys

Tässä työssä hiukkasten pinta-alan tutkiminen on tärkeässä roolissa, sillä hiukkasten terveysvaikutuksia arvioidaan juuri keuhkodepositoivan pinta-alan avulla. Lisäksi ajatellaan, että kaasumaisten yhdisteiden tiivistyminen kiinteiden hiukkasten pinnalle riippuu kiinteiden hiukkasten pinta-alasta. Työn tutkimuskysymyksen kannalta olisikin hyvä ymmärtää mustan hiilen ja kaikkien kiinteiden hiukkasten pinta-alan välistä yhteyttä. Kuitenkin, mittausteknisistä syistä työssä pystytään mittaamaan vain mustan hiilen massapitoisuutta. Tämän takia mustan hiilen hiukkasten pinta-alaa on tutkittava vertailemalla BC-pitoisuuden korrelaatiota kaikkien kiinteiden hiukkasten pinta-alan kanssa. Täytyy huomioda, että pinta-ala ja massa eivät välttämättä ole suoraan vertailtavissa, koska ne riippuvat hiukkaskoosta eri tavoin. Täytyy myös huomioda, että tässä osioissa kiinteiden hiukkasten pinta-alalla ei tarkoiteta näiden keuhkodepositoivaa pinta-alaa.

Kuvassa 6.6 on vertailtu mustan hiilen massapitoisuuden ja ELPI+-illa mitattujen kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alan yhteyttä. Kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alan pitoisuudet on määritetty kiinteiden hiukkasten lukumääräkokojakaumista. Kuvasta havaitaan, että korrelaatio näiden välillä on vahva. Myös korrelaatiokertoimet ympäristöjen välillä ovat suunnilleen samanlaisia. Korrelaation vahvuutta voi selittää sillä, että tuoreet mustan hiilen hiukkaset ovat usein tietyssä kokoluokassa, jolloin korrelaatiokerroin pinta-alan ja massan välillä on lähes vakio. Kuten jo kuvassa 6.3 havaittiin, kiinteiden hiukkasten kokojakaumat ovat suhteellisen samankaltaisia mittaustilastoissa, mikä selittää, minkä takia korrelaatiokertoimet ovat myös lähellä toisiaan. Vaikka korrelaatio kiinteiden hiukkasten pinta-alan ja BC:n välillä on vahva, Länsisataman mittaustuloksissa on havaittavissa hetkiä, jolloin kiinteiden hiukkasten pinta-ala on korkea ja BC-pitoisuus puolestaan matala. Tämä viittaa siihen, että laivaliikenteestä syntyy myös muita kiinteitä hiukkasia enemmän kuin ajoneuvoliikenteestä. Muiden kiinteiden hiukkasten vaikutus voikin osittain selittää Länsisataman tulosta kuvassa 6.4, jossa LDSA-pitoisuus kasvoi huomattavasti enemmän BC:n funktiona kuin muissa ympäristöissä. On myös huomioitava, että nokipäästön kanssa samanaikaiset muut kiinteät hiukkaset saattavat vaikuttaa vertailun korrelaatiokertoimiin. Muiden kiinteiden hiukkasten vaikutuksen voi kuitenkin olettaa pieneksi, koska pinta-alaa tarkasteltaessa niiden vaikutus on luultavasti pienempi kuin kooltaan suurilla mustan hiilen hiukkasilla. Lisäksi kuvassa 6.6 esitetyt korrelaatiot ovat vahvoja.



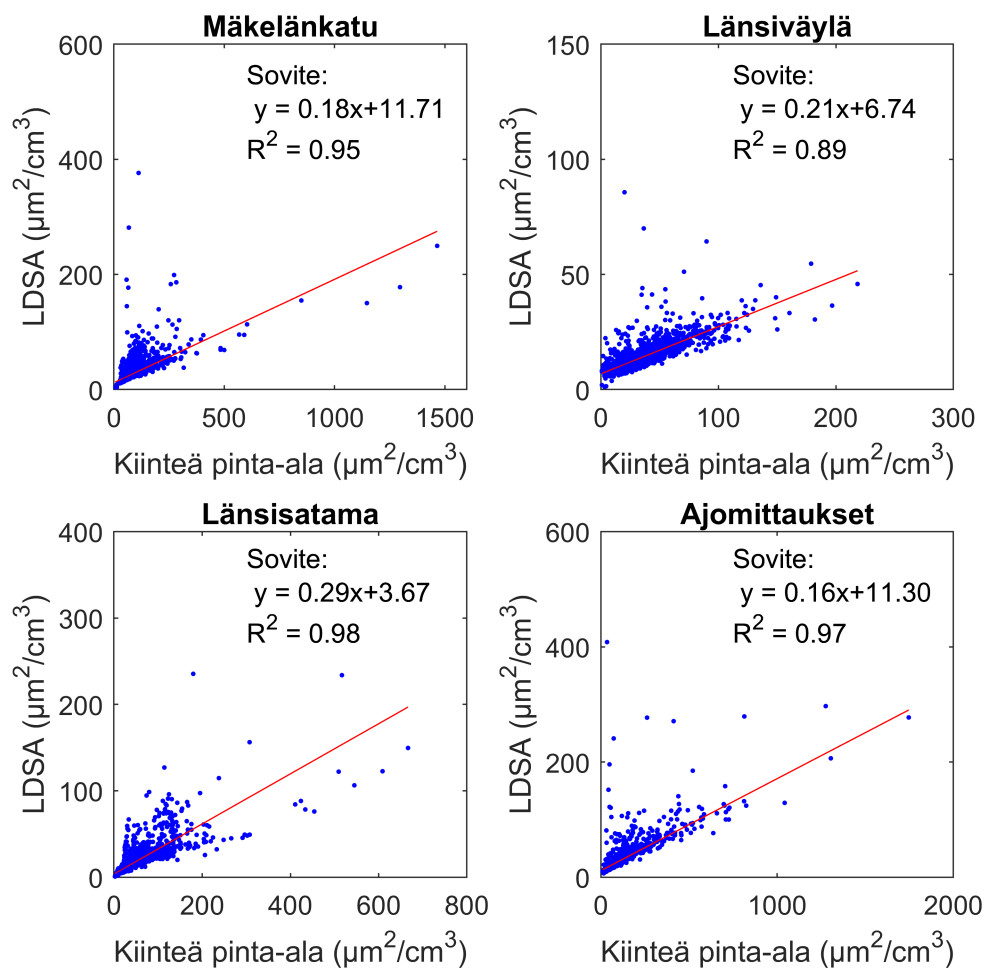
Kuva 6.6. Mustan hiilen ja kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alan välinen korrelaatio mittausympäristöissä.

Vaikka kuvassa 6.6 mustan hiilen ja kiinteän pinta-alan välille annetaan vain yksi korrelaatiokerroin, todellisuudessa näiden välinen suhde vaihtelee tilanteen ja vuorokaudenajan mukaan. Kuten todettua, yhteys pinta-alan ja massan välillä on koosta riippuva, jolloin pienikin muutos mitatussa hiukkasmoodissa vaikuttaa näiden väliseen korrelaatioon. Keskiarvoinen korrelaatiokerroin on kuitenkin hyvä lähtökohta mustan hiilen kokonaispinta-alan pitoisuuden arvioimiseen. Mustan hiilen kokonaispinta-alan pitoisuutta voikin arvioida kertomalla mitatut BC-pitoisuudet kuvassa 6.6 esitetyillä korrelaatiokertoimilla. Näin arvioituna mustan hiilen keskiarvoinen osuus kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alasta aikavälillä klo 6–21 on Mäkelänkadulla 69,6 %, Länsiväylällä 80,8 % ja Länsisatamassa 54,0 %. Vertailu on tehty vain aikavälillä klo 6–21, sillä Mäkelänkadun mittauksia ei suoritettu yöllä. Vertailusta voidaan havaita, että Länsisatamassa mustan hiilen osuus kaikkien kiinteiden hiukkasten pinta-alasta on huomattavasti pienempi kuin ajoneuvoliikennerympäristöissä. Tämä tukee havaintoa siitä, että laivoissa syntyisi enemmän myös muita primäärejä hiukkaspäästöjä. Kuitenkin kaikissa ympäristöissä mustalla hiilellä on

selvästi suurin osuus kaikkien kiinteiden hiukkasten pinta-alasta.

LDSA:n ja kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alan yhteys

Edellisessä osiossa selvitettiin mustan hiilen osuutta mittaussympäristöjen kiinteiden hiukkasten kokonaispinta-alasta. Seuraavaksi tutkitaan, kuinka kiinteiden hiukkasten pinta-ala vaikuttaa ympäristöjen LDSA-pitoisuuteen. Tähän ilmiöön vaikuttaa kolme eri tekijää: kiinteiden hiukkasten alkuperäinen pinta-ala, hiukkasten kasvu kaasumaisten yhdisteiden vaikutuksesta sekä hiukkasten keuhkodepositiotehokkuuden muuttuminen hiukkaskasvun seurauksena. Vertailun avulla voidaan arvioida myös mustan hiilen hiukkasten vaikutusta LDSA-pitoisuuteen.



Kuva 6.7. LDSA:n ja kiinteiden hiukkasten pinta-alan välinen korrelaatio mittaussympäristöissä.

Kuvassa 6.7 on esitetty mittaussympäristöjen LDSA:n riippuvuus kiinteiden hiukkasten pinta-alasta. Havaitaan, että satamaympäristössä kiinteiden hiukkasten pinta-alan vaikutus LDSA:n pitoisuuteen on huomattavasti suurempi kuin muissa ympäristöissä. Tämä vahvistaa edelleen jo aiempia havaintoja siitä, että satamaympäristössä hiukkasten ikään-

tymisellä olisi suurempi rooli ympäristön LDSA-pitoisuuksissa. Länsisataman tuloksesta kuitenkin havaitaan, että LDSA:n ja kiinteiden hiukkasten pinta-alan yhteydessä on selvää hajontaa. Tuloksessa täytyykin huomioida, että myös hiukkaskasvun potentiaali vaihtelee tilanteen ja päästölähteen mukaan. Esimerkiksi satamassa ajoneuvoliikennepäästöjen vaikutus voi olla suunnilleen samanlainen kuin muissakin ympäristöissä, mutta laivapäästöjen vaikutus taas huomattavasti suurempi. Myös laivapäästöjen ikääntyminen voi vaihdella laivan koon ja polttoaineen mukaan. Lisäksi myös muut kuin kiinteät hiukkaset voivat aiheuttaa hajontaa tuloksissa. Länsisatamassa korrelaation R^2 -arvo on kuitenkin erinomainen, joten saatua tulosta voidaan pitää varsin luotettavana satama-alueen keskiarvoisesta tilanteesta. Myös ajoneuvoliikennelympäristöissä korrelaatio on vahva. Kuitenkin myös Mäkelänskadulla on havaittavissa tilanteita, joissa LDSA:n suhde kiinteiden hiukkasten pinta-alaan on huomattavasti suurempi kuin sovite olettaa. Onkin mahdollista, että Mäkelänskadun ikääntyneet päästöt vaikuttavat LDSA-pitoisuuteen huomattavasti enemmän, mutta vaikutus jää kuitenkin piiloon tuoreiden hiukkaspäästöjen dominoimassa ympäristön mittaustuloksia. Länsiväylällä ja ajomittauksissa mittaustulokset osuvat lähelle sovitetta, mutta myös näissä ympäristöissä on havaittavissa hajontaa, mikä todennäköisesti johtuu muiden kuin kiinteiden hiukkasten vaikutuksesta. Kaikkiaan kuvassa esitetyt korrelaatiot ovat kuitenkin hyvin vahvoja, joten on turvallista olettaa, että muiden kuin kiinteiden hiukkasten vaikutus korrelaatiokertoimiin on varsin pieni.

6.2.3 Mustan hiilen osuus LDSA-pitoisuudesta eri ympäristöissä

Toistaiseksi on selvitetty, kuinka kiinteiden hiukkasten pinta-ala vaikuttaa LDSA:n pitoisuuksiin mittaussympäristöissä. Lisäksi osataan arvioida, kuinka suuri osa kiinteiden hiukkasten pinta-alasta on peräisin mustan hiilen hiukkasista. Kertomalla nämä tekijät keskenään voidaan arvioida, kuinka paljon musta hiili vaikuttaa keuhkodesoitoivaan pinta-alaan eri kaupunkiympäristöissä. Tämän avulla voidaan arvioida, kuinka suuri osuus eri ympäristöjen LDSA-pitoisuudesta on peräisin mustaan hiileen liittyvistä tekijöistä.

Taulukossa 6.1 on esitetty edellä mainittujen tekijöiden perusteella laskettu mustan hiilen keskimääräinen vaikutus ympäristöjen LDSA-pitoisuuksiin. Lisäksi saatua tulosta on vertailtu kuvan 6.4 suoran vertailun korrelaatiokertoimiin. Taulukosta nähdään, että ajoneuvoliikennelympäristöissä $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ BC-pitoisuuden keskimääräinen vaikutus LDSA-pitoisuuteen on $7,50 - 8,94 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Tulokset ovat siis hyvin lähellä kuvan 6.4 arvioita. Länsiväylällä BC:n vaikutus on hieman suurempi kuin Mäkelänskadulla ja ajomittauksissa, mikä on osittain yllättävä tulos, sillä Länsiväylällä hiukkasten ikääntymisen vaikutus havaittiin pieneksi. Onkin mahdollista, että Länsiväylän tuoreemmat hiukkaspäästöt deponoivat tehokkaammin juuri keuhkorakkuloiden alueelle, jolloin BC:n vaikutus LDSA-pitoisuuteen olisi suurempi. Länsisatamassa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ BC-pitoisuuden keskimääräinen vaikutus LDSA-pitoisuuteen on $13,71 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$, mikä eroaa hieman kuvan 6.4 arviosta. Tämä voi johtua

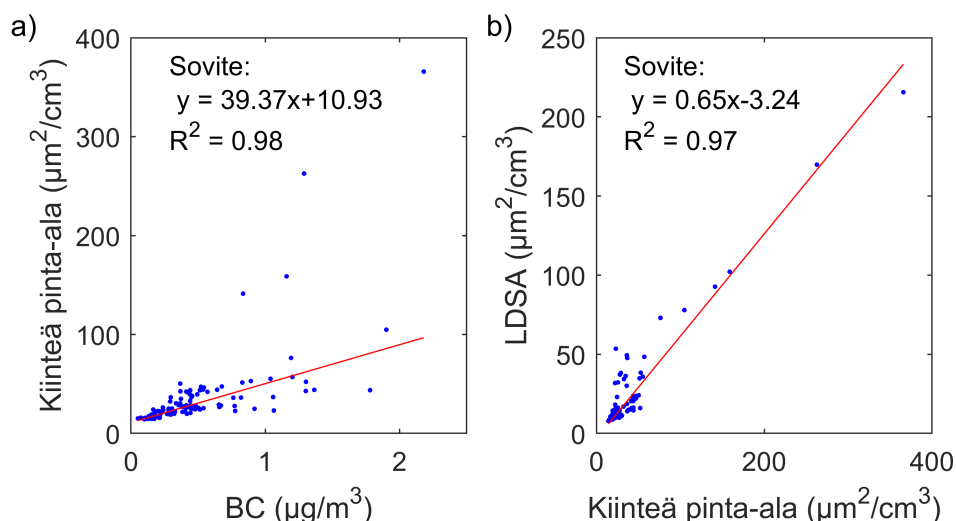
Taulukko 6.1. $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ BC-pitoisuuden ja LDSA-pitoisuuden keskimääräinen yhteys eri mittausympäristöissä. Esitetyt virherajat perustuvat 95 % luottamusväleihin.

Ympäristö	Mäkelänkatu	Länsiväylä	Länsisatama	Ajomittaukset
Kiinteiden hiukkasten pinta-ala / BC	42.00 (41.73- 42.26)	43.62 (42.75- 44.50)	47.30 (46.76- 47.84)	46.99 (46.69- 47.29)
LDSA / Kiinteiden hiukkasten pinta-ala	0.180 (0.176- 0.183)	0.205 (0.202- 0.209)	0.290 (0.288- 0.292)	0.160 (0.157- 0.162)
LDSA / BC	7.54 (7.36- 7.73)	8.94 (8.63- 9.30)	13.71 (13.47- 13.96)	7.50 (7.33- 7.68)
LDSA / BC (kuvassa 6.1)	7.84 (7.72- 7.97)	9.21 (8.98- 9.43)	16.46 (16.22- 16.71)	8.20 (8.06- 8.34)

esimerkiksi muiden kiinteiden hiukkasten vaikutuksesta, joka havaittiin kuvan 6.6 yhteydessä. Kuitenkin tässäkin vertailussa BC:n vaikutus on huomattavasti suurempi satamassa kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä, mikä vahvistaa työn aiempien vertailujen yhteydessä esitettyjä havaintoja.

Kaikkien edellisten tulosten perusteella BC:n vaikutus LDSA-pitoisuuteen on siis selvästi suurempi satamaympäristössä kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä. Syy on todennäköisesti juuri laivaliikenteen päästöissä. Toistaiseksi esitetyt satamaympäristön tulokset sisältävät mittauksia sekä Länsisataman että Hernesaaren mittauspaikoista. Tarkastellaan seuraavaksi pelkästään Hernesaaren mittausten tuloksia. Hernesaaren tulokset edustavat parhaiten juuri laivojen päästöjen vaikutusta, sillä sijainnin lähellä ei ollut muita päästölähteitä. Hernesaaren tulosten avulla voidaan siis varmistaa, että satamaympäristön tulosten eroavaisuus johtuu juuri laivaliikenteestä. Kuvassa 6.8 on esitetty kuvien 6.6 ja 6.7 mukaiset korrelaatiot erikseen Hernesaaren mittaussijainnista. Kuvasta havaitaan, että LDSA-pitoisuuden ja kiinteiden hiukkasten pinta-alan välinen korrelaatiokerroin on huomattavasti korkeampi Hernesaassa kuin muissa mittausympäristöistä. Onkin turvallista ajatella, että Länsisataman mittaustulosten eroavaisuus muista ympäristöistä johtuu juuri laivaliikenteen vaikutuksesta. Syyksi tähän voidaan ajatella juuri hiukkasten ikääntymistä, sillä kuvan 6.8 mukaan mustan hiilen vaikutus kiinteiden hiukkasten pinta-alaan on suunnilleen samaa luokkaa kuin muissakin ympäristöissä.

Kaikkiaan tuloksista havaitaan, että vaikka satama-alueen keskimääräinen BC-pitoisuus voi olla pienempi kuin liikenneympäristössä, BC:n terveysvaikutukset voivat olla satamassa huomattavasti merkittävimpiä. Onkin tärkeä arvioida, kuinka suuri osuus ympäristön LDSA-pitoisuudesta lopulta liittyy mustan hiilen päästöihin. Mustan hiilen osuutta voidaan arvioida kertomalla mitattu BC-pitoisuus taulukon 6.1 mukaisilla kertoimilla. Näin laskettuna mittausympäristöissä mustan hiilen keskimääräinen osuus ympäristön LDSA-



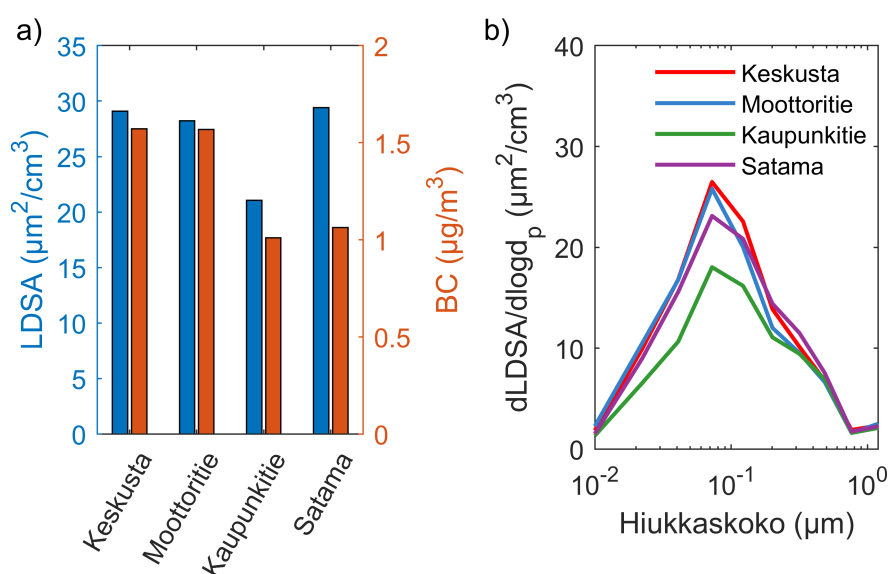
Kuva 6.8. a) Mustan hiilen ja kiinteiden hiukkasten pinta-alan välinen yhteys sekä b) kiinteiden hiukkasten pinta-alan ja LDSA:n välinen yhteys Hernesaaren mittauksissa.

pitoisuuksissa aikavälillä klo 6–21 on Mäkelänskadulla 32,6 %, Länsiväylällä 36,0 % ja Länsisatamassa 40,6 %. Tämä osoittaa, että mustalla hiilellä on hyvin suuri vaikutus jokaisen mittausympäristön LDSA-pitoisuuteen. Tulos tukee myös ajatusta siitä, että mustalla hiilellä on suurempi vaikutus hiukkasten keuhkodeposituun pinta-alaan satamassa kuin kaupunkiympäristössä, vaikkakin ero tässä vertailussa ympäristöjen välillä on melko pieni. Vertailu on jälleen laskettu vain aikavälillä klo 6–21, sillä Mäkelänskadun mittauksia suoritettiin vain aikavälillä klo 6–21.

Aiemmin todettiin, että Helsingissä mustan hiilen osuus hiukkasten $\text{PM}_{2.5}$ -pitoisuudesta on noin 5–13 % (Korhonen et al. 2019). Kun vertaillaan BC:n pitoisuutta tässä työssä ELPI+:lla mitattuun alle mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuuden (PM_1) kanssa, saadaan Mäkelänskadulla mustan hiilen osuudeksi 14,3 %, Länsiväylällä 14,6 % ja Länsisatamassa 7,3 %. Vertailu perustuu mittauksiin kello 6–21 välillä. PM_1 -pitoisuus on määritetty ympäristön hiukkasten lukumääräkojakaumasta. BC:n osuus ympäristön LDSA-pitoisuudesta on huomattavasti korkeampi kuin BC:n osuus ympäristön hiukkasten massapitoisuudesta. Tulos voikin selittää, minkä takia BC-pitoisuus korreloi voimakkaammin negatiivisten terveysvaikutusten kanssa kuin kaikkien hiukkasten massapitoisuus. Yleensä kaupunkiympäristön merkittävimiksi mustan hiilen lähteiksi ajatellaan ajoneuvoliikennettä ja pientaloalueiden puunpolttoa. Kuitenkin tämän työn tulokset viittaavat siihen, että hiukkasten terveysvaikutuksia ajatellen myös laivaliikenne on merkittävä mustan hiilen päästölähde, vaikka se ei suoraan näykään ympäristöjen BC-pitoisuuksia vertailtaessa. Kaikkiaan nämä havainnot osoittavat, kuinka tärkeää mustan hiilen päästöjen vähentäminen on kaupunkiympäristöissä ihmisten terveyden kannalta.

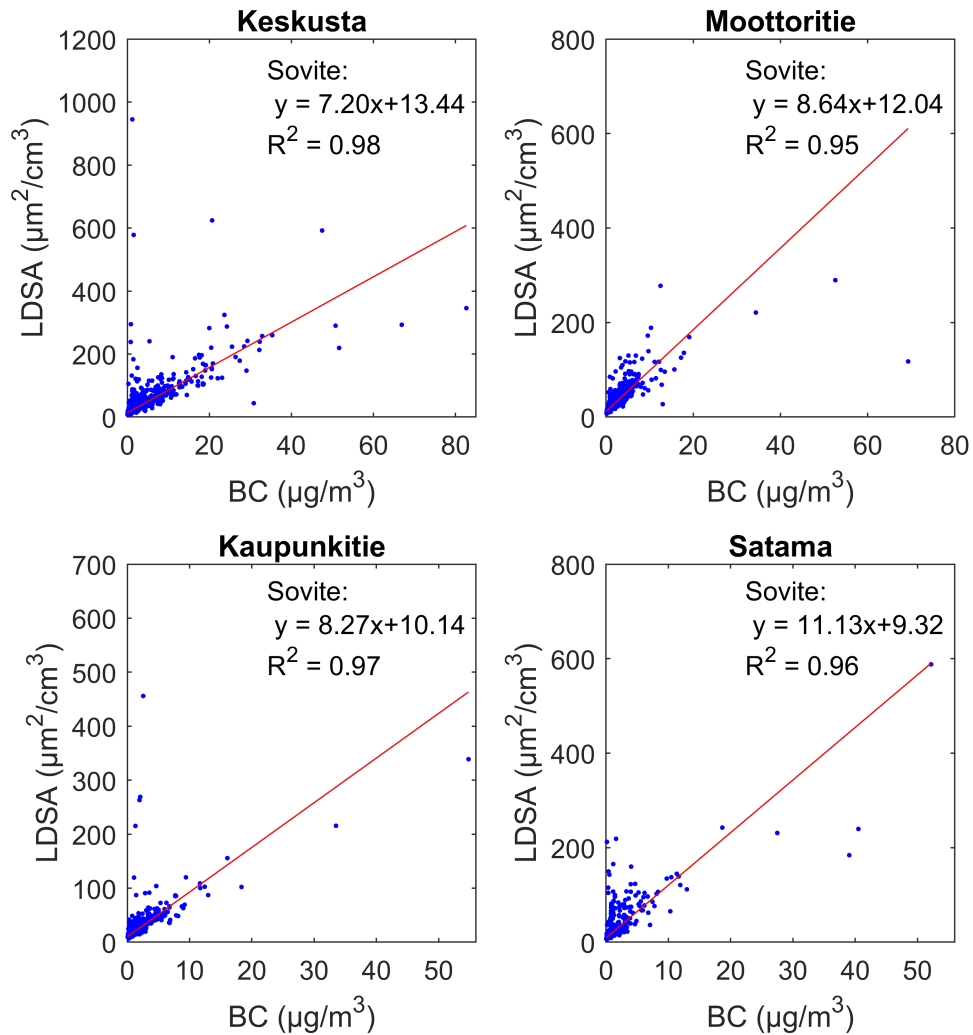
6.3 Ajomittaukset

Toistaiseksi työssä on keskitytty pääosin stationäärimittausten tuloksiin. Lisäksi työssä on esitetty ajamalla tehtyjen mitausten yleisiä keskiarvoja. Seuraavaksi tutustutaan tarkemmin ajomittausten tuloksiin. Ajomittauksissa ajoreitti jaettiin neljään eri ympäristöluokkaan taulukon 5.2 ja kuvan 5.4 mukaisesti. Nämä ympäristöt olivat kaupunkikeskusta, moottoritie, kaupunkitie sekä satama-alue. Ajomittaukset tarjoavat siis hyvän vertailukohtan Mäkelänsadun, Länsiväylän ja Länsisataman mitaustuloksille, sillä ajomittausympäristöt kattavat nämä samat ympäristöt. Koska ajomittauksissa näytteenotto oli liikenteen seassa, on oletettavaa, että juuri ajoneuvoliikenteen päästöt vaikuttavat ajomittausten tuloksiin merkittävästi.



Kuva 6.9. Ajomittausten a) keskimääräiset LDSA- ja BC-pitoisuudet sekä b) keskimääräiset LDSA-kokojakaumat taulukon 5.2 ja kuvan 5.4 mukaisesti luokiteltujen mittausympäristöjen mukaan.

Kuvassa 6.9 on esitetty ajomittausten keskimääräiset LDSA- ja BC-pitoisuudet sekä LDSA-kokojakaumat mittausympäristöjen mukaan. Kuvasta havaitaan, että ajomittausten tulokset muistuttavat stationäärimitausten tuloksia. Esimerkiksi sataman ajomittauksissa LDSA-pitoisuuden suhde BC-pitoisuuteen on korkeampi kuin muissa ajoympäristöissä. Ero on havaittavissa varsinkin kaupunkitien ja sataman välillä. Sataman LDSA-pitoisuus on keskimäärin noin 1,5 kertaa korkeampi kuin kaupunkitiellä, vaikka BC-pitoisuus näissä ympäristöissä on lähes yhtä suuri. Kun tarkastellaan ympäristöjen hiukkasten LDSA-kokojakaumia, havaitaan, että ero selittyy pääosin juuri mustan hiilen kokoalueen hiukkasilla. Tämä viittaa siihen, että laivaliikenteen BC-päästöjen suurempi vaikutus LDSA-pitoisuuteen on havaittavissa myös ajomittauksissa. Lisäksi LDSA-kokojakaumista havaitaan, että noin 300 nm hiukkaset vaikuttavat LDSA-pitoisuuteen eniten satamassa ja kaupunkikeskustassa, mikä myös tukee aiempia havaintoja ikääntyneiden hiukkasten vaiku-



Kuva 6.10. LDSA:n ja BC:n välinen korrelaatio ajomittauksissa taulukon 5.2 ja kuvan 5.4 mukaisesti luokiteltujen mittausympäristöjen mukaan.

tuksesta näissä ympäristöissä. Ajomittauksissa hyväksyttyä dataa kaupunkikeskustasta oli yhteensä noin 363 minuuttia, moottoritieltä 244 minuuttia, kaupunkitieltä 190 minuuttia ja satamasta 99 minuuttia. Ajomittausten LDSA- ja BC-pitoisuuksien vaihteluväliä on arvioitu liitteessä B.

Tarkastellaan seuraavaksi LDSA:n ja BC:n välistä korrelaatiota ajomittausten aikana. Kuvassa 6.10 on esitetty LDSA- ja BC-pitoisuuksien suora vertailu ajomittausympäristöissä. Havaitaan, että satama-alueen ero muihin ympäristöihin on havaittavissa myös tässä vertailussa. Lisäksi myös ajomittauksissa BC:n vaikutus LDSA-pitoisuuteen on suurempi moottoritieympäristössä kuin kaupunkikeskustassa. Tulokset muistuttavatkin hyvin paljon jo aiempia havaintoja LDSA:n ja BC:n välisestä yhteydestä, sillä varsinkin kaupunkikeskustan ja moottoritien korrelaatiokerroimet ovat hyvin lähellä taulukon 6.1 tuloksia. Satama-alueen korrelaatiokerroin on puolestaan hieman pienempi kuin taulukossa 6.1

esitetty tulos. Tämä on kuitenkin selitettävissä sillä, että ajomittauksissa ajoneuvoliikenteen päästöjen merkitys korostuu, jolloin laivaliikenteen päästöjen vaikutus jää tuloksessa luultavasti pienemmäksi. Mielenkiintoinen huomio on myös se, että kaupunkitien tulokset osuvat kaupunkikeskustan ja moottoritien tulosten väliin. Onkin mahdollista, että ajoneuvojen kasvavan nopeuden myötä myös BC:n vaikutus LDSA-pitoisuuteen kasvaa, sillä kaupunkikeskustassa keskimääräinen ajonopeus oli pienin, kun taas moottoritiellä ajonopeus oli luonnollisesti suurin.

Kaikkiaan ajomittausten tulokset tukevat varsin hyvin aiempia johtopäätöksiä BC:n vaikutuksesta ympäristöjen LDSA-pitoisuuksiin. Tämä lisää luottamusta työn aiempiin tuloksiin, sillä havaitut tulokset eivät ole sidoksissa pelkästään yhteen mittaussijaintiin, vaan yleisesti koko ympäristöön. Ajomittausten tarkemmat LDSA- ja BC-pitoisuudet reittiosuukittain on esitetty liitteessä B.

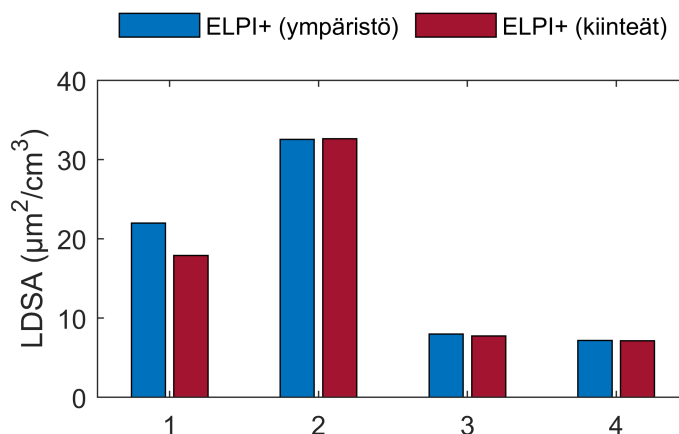
6.4 Laitevertailu

Työn tulokset pohjautuvat useamman mittalaitteen keskinäiseen vertailuun. Tulosten luotettavuuden arvioinnissa onkin hyvä ottaa huomioon mittalaitteiden vertailussa syntyvät virhetekijät, sillä laitteiden väliset vasteet saattavat erota toisistaan. Yksi keino arvioida mittaustulosten luotettavuutta on mitata samaa näytettä samaa suuretta mittaavilla mittalaitteilla. Tällöin mittaustulosten pitäisi olla mahdollisimman lähellä toisiaan. Tässä työssä varsinkin kahden ELPI+ -laitteen vertailukelpoisuus on tärkeässä roolissa. Lisäksi työn mittauksissa oli mukana Partector -sensori, mikä mahdollistaa vertailun ELPI+:lla mitatun LDSA-pitoisuuden kanssa. ELPI+:n ja Partectorin vertailu antaa tietoa eri LDSA-mittausmenetelmien eroavaisuudesta kaupunkiympäristöissä. Lisäksi on tärkeä selvittää, kuinka hyvin AE33:lla ja ELPI+:lla mitatut massakonsentraatiot korreloivat keskenään.

ELPI+ -laitteiden keskinäinen vertailu

Tässä työssä ELPI+ -laitteilla mitatuilla LDSA:lla ja kokonaispinta-alalla on merkittävä rooli työn tuloksissa. Laitteiden vertailukelpoisuutta tutkittiin yhteensä neljässä mittauksessa, joissa molemmat laitteet mittasivat samaa näytettä. Näistä mittauksista kaksi suoritettiin Mäkelänkadulla ja kaksi Länsiväylällä. Mittaustuloksista vertailtiin molempien laitteiden antamia LDSA-pitoisuuksia ja kokonaispinta-alaa. Näiden lisäksi vertailtiin myös PM₁-pitoisuutta.

Kuvassa 6.11 on esitetty näiden mittausten LDSA-pitoisuuksien keskiarvo eri ELPI+ -laitteilla. Kuvasta havaitaan, että mittaustulokset ovat lähellä toisiaan, mikä tarkoittaa, että laitteiden väliset tulokset ovat hyvin vertailukelpoisia. Mittaustulosten suhteelliset erot LDSA-pitoisuuksissa kuvassa esitetyssä järjestyksessä ovat 7,1 %, 5,3 %, 3,1 % ja 0,5 %. Sama vertailu tehtiin myös hiukkasten kokonaispinta-alalle. Tällöin suhteelliset erot



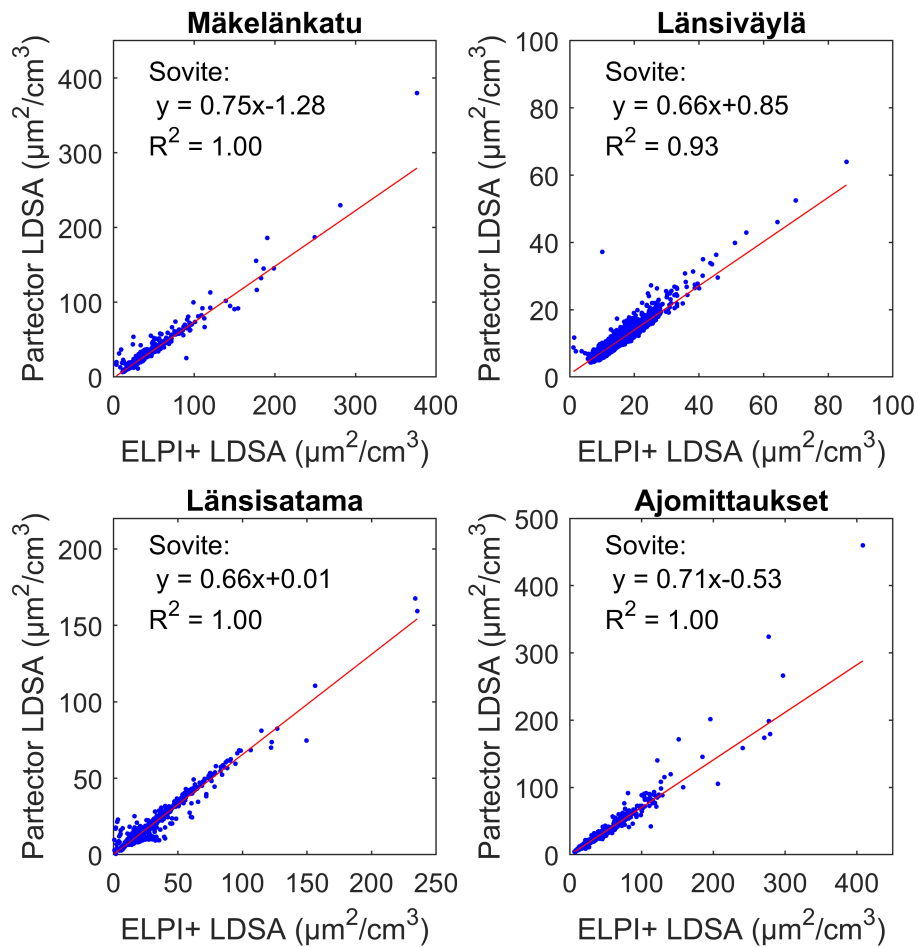
Kuva 6.11. ELPI+ -laitteiden vertailu saman näytteen LDSA-mittauksessa. Mittaukset 1 ja 2 suoritettiin Mäkelänskadulla. Mittaukset 3 ja 4 suoritettiin Länsiväylällä.

samassa järjestyksessä esittäen ovat 8,7 %, 2,9 %, 3,3 % ja 1,8 %. PM₁ -mittauksissa laitteiden keskinäiset erot ovat puolestaan hieman suurempia. Suhteelliset erot laitteiden välillä ovat 17,4 %, 10,3 %, 7,2 % ja 5,4 %. Kokonaispinta-alan ja massapitoisuuden vertailujen kuvat ovat esitetty liitteessä C. Lisäksi liitteessä on esitetty laitteilla mitatut virtajakauumat. Kaikkiaan ELPI+ -laitteiden vertailumittaukset osoittavat, että mitatut LDSA-pitoisuudet ja kokonaispinta-alat ovat hyvin vertailukelpoisia keskenään. Massapitoisuuden mittauksessa laitteiden väliset erot alkoivat olla suurempia. Tämä johtuu siitä, että ELPI+:n ylimmät impaktoriasteet ovat massan mittauksessa varsin herkkiä pienillekin virhetekijöille. Massapitoisuuden mittauksen epävarmuudet eivät kuitenkaan vaikuta merkittävästi tämän työn tuloksiin.

LDSA:n mittausmenetelmien vertailu

Työn mittauksissa sekä ELPI+ että Partector mittaavat hiukkasten LDSA-pitoisuutta. Työn tuloksissa on toistaiseksi käsitelty vain ELPI+:lla mitattuja tuloksia, sillä, kuten luvussa 4 mainittiin, sen pitäisi mitata LDSA-pitoisuutta tarkemmin suuremmalla kokoalueella. Lisäksi ELPI+:lla voidaan mitata LDSA-kokojakaumaa, joka osoittautui tulosten käsittelyssä erittäin tärkeäksi työkaluksi eri ympäristöjen välisessä vertailussa. Partectorin kaltaisia sensoreita käytetään paljon kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksien monitoroinnissa, vaikka niiden epätarkkuus yli 300 nm hiukkasten kohdalla on tunnettu. On siis tärkeää vertailla ELPI+:n ja Partectorin LDSA-mittaustulosta, jotta pystytään arvioimaan, kuinka paljon sensorit saattavat aliarvioida LDSA-pitoisuutta kaupunkiympäristöissä.

Kuvassa 6.12 on esitetty ELPI+:n ja Partectorin LDSA-tulosten vertailu eri mittausympäristöissä. Kuvista havaitaan, että jokaisessa ympäristössä Partectorin LDSA-lukema on huomattavasti pienempi kuin ELPI+:n vastaava. Laitteiden välinen korrelaatio puolestaan on hyvin vahva. Tämä viittaa siihen, että Partector aliarvioi ympäristön LDSA-pitoisuutta

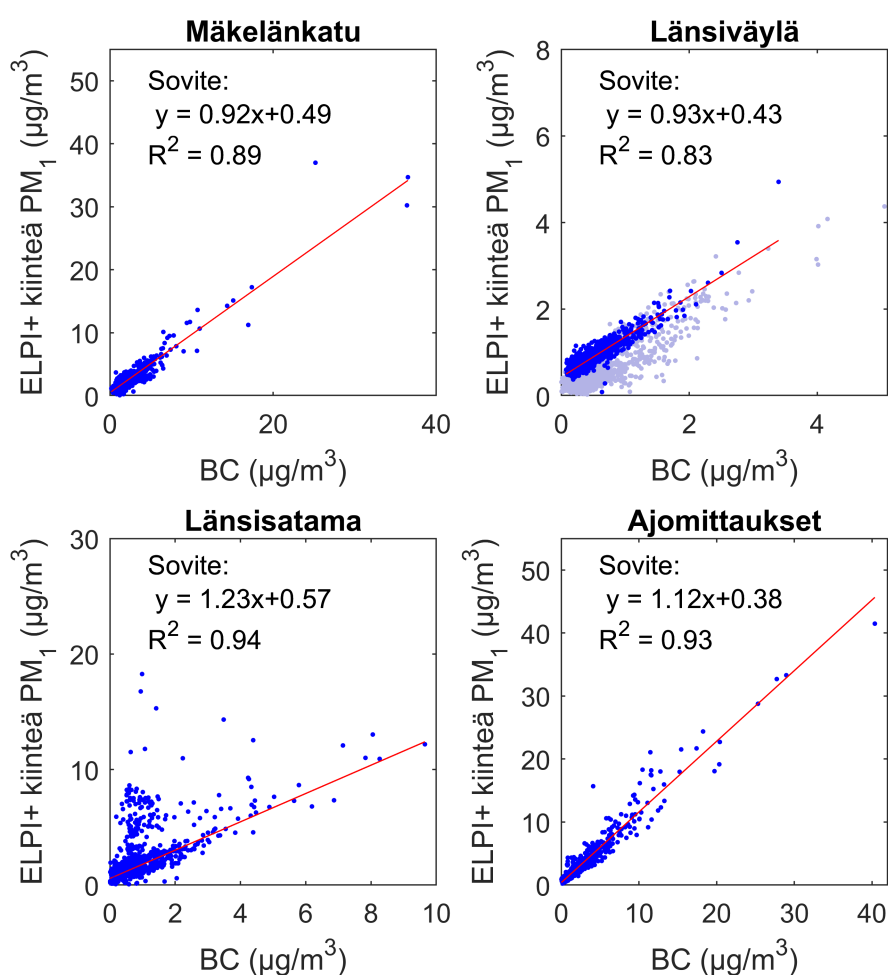


Kuva 6.12. ELPI+:lla ja Partectorilla mitattujen LDSA-pitoisuuksien vertailu eri mittausympäristöissä.

systemaattisesti. Kun tarkastellaan kuvan 6.2 ja 6.5 LDSA-jakaumia, havaitaan, että jokaisessa mittausympäristössä yli 300 nm hiukkasilla on vaikutusta LDSA-pitoisuuteen. Onkin todennäköistä, että Partector ei tunnista tämän kokoluokan hiukkasten vaikutusta, jolloin LDSA:n aliarvioiminen on jatkuvaa. Vertailussa on havaittavissa myös hetkiä, jolloin laitteiden lukemat eroavat huomattavasti toisistaan. Erot selittyvät mahdollisesti samalla ilmiöllä, eli jonkin hiukkaskoon painottuessa tuloksessa myös Partectorin ja ELPI+:n välinen suhde muuttuu. Tuloksessa on toki otettava huomioon se, että myös ELPI+ saattaa yliarvioida ympäristön LDSA-pitoisuutta. Aiempien tulosten luotettavuutta lisää kuitenkin huomattavasti se, että Partectorin ja ELPI+:n välinen korrelaatio on lähes täydellinen, mikä tarkoittaa, että BC-pitoisuuden muuttuessa Partectorin ja ELPI+:n tulokset muuttuvat suhteessa saman verran. Täten siis arvio BC:n osuudesta eri ympäristöjen LDSA-pitoisuudesta pysyy suunnilleen samana molemmilla laitteilla.

AE33:n ja ELPI+ vertailu

Tässä työssä etalometri AE33:n ja ELPI+:n vertailu on kriittisessä roolissa tutkimuskysymyksen kannalta. Onkin tärkeää saada tietoa laitteiden välisestä vasteesta, vaikka laitteet eivät täysin samaa suuretta mittaakaan. AE33 mittaa mustan hiilen massapitoisuutta. ELPI+:lla puolestaan pystytään termodenuuderin avulla mittaamaan kaikkien kiinteiden hiukkasten massapitoisuutta. Kun vertaillaan näiden massapitoisuuksien korrelaatiota, korrelaatiokerroin pitäisi olla lähellä arvoa 1. Tämä johtuu siitä, että nokihiukkaset ovat kooltaan suuria kiinteitä hiukkasia, jolloin niiden massapitoisuuden muutoksien pitäisi näkyä herkästi myös PM_{10} -pitoisuuksissa. Vertailu ei kuitenkaan ole täydellinen, sillä BC-pitoisuuden muuttuessa myös muiden kiinteiden hiukkasten pitoisuus voi muuttua, jolloin korrelaatiokerroin saattaa yliarvioida PM_{10} - ja BC-konsentraatioiden välistä yhteyttä. Tällöin korrelaatiokerroin olisi hieman yli 1. Lisäksi hiukkasille arvioitu efektiivinen tiheys vaikuttaa ELPI+:n mittaustuloksiin.



Kuva 6.13. BC-pitoisuuden ja ELPI+:lla mitatun PM_{10} -pitoisuuden vertailu eri mittausympäristöissä. Länsiväylän tuloksessa on huomioitu vain toisen mittausvuorokauden (21.–22.8.) data, sillä vuorokausien välillä havaittiin eroa PM_{10} -taustapitoisuudessa.

Kuvassa 6.13 on esitetty ELPI+:lla mitatun kiinteiden hiukkasten PM_1 -pitoisuuden ja AE33:lla mitatun BC-pitoisuuden korrelaatio mittaussympäristöissä. Länsiväylän tuloksessa on tarkkuuden vuoksi mukana vain toisen mittausvuorokauden (21.–22.8.) data, sillä mittausvuorokausien välillä havaittiin eroa PM_1 -taustapitoisuudessa, mikä aiheutti virhetä korrelaation laskemisessa. Kuvasta havaitaan, että korrelaatio BC- ja PM_1 -pitoisuuden välillä on vahva jokaisessa ympäristössä ja korrelaatiokerroin on myös lähellä arvoa 1. Mäkelänsatamassa ja Länsiväylällä korrelaatiokerroin on alle 1, mikä voi johtua laitteiden toimintaperiaatteiden eroista. Aiemmin todettiin, että ulkoilmassa nokihiukkasten efektiivinen tiheys voi vaihdella noin $0,5 - 1,7 \text{ g/cm}^3$ välillä. Kuitenkin kiinteiden hiukkasten kohdalla efektiivinen tiheys voi olla jopa alle $0,5 \text{ g/cm}^3$, sillä hiukkasten pinnoille tiivistyneet pinnoitteet eivät ole pienentämässä agglomeroitumisen vaikutusta (Zhang et al. 2008). Työn mittauksissa hiukkasten efektiiviseksi tiheydeksi arvioitiin $1,0 \text{ g/cm}^3$, mikä voi mahdollisesti aiheuttaa virhetä mittaustuloksiin. Kuvan 6.13 korrelaatiokertoimien ollessa hyvin lähellä arvoa 1, on kuitenkin luotettavaa todeta, että mittauksissa käytetty arvio efektiivisestä tiheydestä on hyvä, eikä se aiheuta merkittävää virhetä työn tuloksissa. Länsisataman tuloksesta havaitaan jälleen, että satamassa on merkittävä konsentraatio myös muita kiinteitä hiukkasia mustan hiilen lisäksi. Näiden vaikutus näkyikin massaverailussa kaikista selkeimmin, mikä viittaa siihen, että nämä kiinteät hiukkaset ovat kooltaan myös suuria, jolloin ne voivat olla esimerkiksi laivojen tuhkapäästöjä. Muut kiinteät hiukkaset eivät kuitenkaan vaikuta Länsisataman tulosten luotettavuuteen, sillä ne ovat helposti tunnistettavissa kuvissa 6.6 ja 6.13, eikä ne vaikuta merkittävästi vertailujen korrelaatiokertoimiin.

Kaikkiaan laitevertailut osoittavat, että mittalaitteiden vertailu keskenään on luotettavalla pohjalla. Varsinkin ELPI+ -laitteiden keskinäiset erot olivat pieniä. Myös AE33 korreloi hyvin kiinteiden hiukkasten ELPI+ -mittauksen kanssa. Suurimmat erot havaittiinkin ELPI+:n ja Partectorin välillä LDSA:n mittaamisessa. ELPI+:n ja Partectorin välinen ero todennäköisesti selittyy Partectorin rajallisella mittaustarkkuudella. Tämä ei siis vaikuta työn aiempiin tuloksiin. Korrelaatio Partectorin ja ELPI+:n tulosten välillä on kuitenkin erittäin vahva, mikä lisää luottamusta työn tulokseen mustan hiilen osuudesta ympäristön LDSA-pitoisuuteen.

6.5 Virhelähteiden arviointi

Taulukossa 6.1 on esitetty korrelaatiovertailujen 95 % luottamusvälien mukaiset virherajat. Koska työn vertailuissa korrelaatiot ovat pääsääntöisesti vahvoja, nämä virherajat ovat suhteellisen pieniä. Lähtökohtaisesti työn tuloksia voidaankin pitää luotettavina. On kuitenkin mahdollista, että jotkut virhelähteet ovat voineet vaikuttaa työn tulosten taustalla. Tämän takia työn virhetekijöitä on arvioitava mahdollisimman tarkasti.

Yksi mittausten virhetekijä liittyy eri ympäristöissä mitattuun aerosoliin, jonka tarkkaa

koostumusta ei tunneta. Esimerkiksi työn tuloksissa on keskusteltu muiden kiinteiden hiukkasten vaikutuksesta. On mahdollista, että mustan hiilen kanssa saman aikaiset muiden kiinteiden hiukkasten päästöt voivat vääristää kiinteän pinta-alan ja LDSA-pitoisuuden suhdetta. Kuvissa 6.6 ja 6.13 havaittiin, että varsinkin Länsisatamassa on ajoittain merkittävä pitoisuus myös muita kiinteitä hiukkasia. Lisäksi myös muut kuin kiinteät hiukkaset voivat vaikuttaa ympäristöjen LDSA-pitoisuuksiin, jolloin LDSA:n ja BC:n suhdetta voitaisiin yliarvioida. Muiden hiukkasten vaikutusta tutkimustulokseen on hyvin vaikea arvioida tarkasti, sillä näiden hiukkasten koostumusta ei tunneta, jolloin niitä ei voida tunnistaa mitaustuloksista jatkuvasti. Kuitenkin, kuten aiemmin todettiin, työn tuloksissa esitetyt korrelaatiot ovat vahvoja, jolloin muiden hiukkasten vaikutukset näyttäisivät rajautuvan pois korrelaatiokertoimista. Tällöin korrelaatiokertoimien voi olettaa kertovan luotettavasti juuri mustan hiilen keskimääräisestä vaikutuksesta.

Mitattavasta aerosolista ei myöskään tunneta hiukkasten tiheyttä. Tässä työssä on käytetty yleistä arviota hiukkasten efektiivisestä tiheydestä, joka on yksikkötiheys $1,0 \text{ g/cm}^3$. Todellisuudessa hiukkasten tiheys vaihtelee esimerkiksi hiukkasen koon ja koostumuksen mukaan, jolloin väärin arvioitu efektiivinen tiheys voi vääristää etenkin ELPI+:lla mitattuja tuloksia. Kuitenkin kuvan 6.13 vertailu osoittaa, että ELPI+:lla ja AE33:lla mitatut hiukkasmassat korreloivat hyvin keskenään, mikä lisää luottamusta siihen, että efektiivisen tiheyden arvio on onnistunut, jolloin sen vaikutus tuloksissa on minimaalinen.

Myös mitatun aerosolin vaihteleva taustapitoisuus voi vaikuttaa mittaustuloksiin. Tämä huomattiin esimerkiksi Länsiväylän mittauksissa, jossa taustapitoisuuden vaihtelu eri mittaavuorokausien välillä aiheutti ylimääräistä hajontaa korrelaatioiden määrittelyssä. Tämä ei kuitenkaan merkittävästi vaikuttanut tuloksiin, sillä molempien vuorokausien korrelaatiokertoimet olivat kuitenkin samaa luokkaa. Muilla mittauspaikoilla vastaavaa ei havaittu, joten myös taustapitoisuuden vaihtelun vaikutus mittaustulokseen on hyvin pieni. Mittausten ajalle ei osunutkaan selkeitä kaukokulkeumaepisodeja.

Tulosten merkittävimmät virhelähteet liittyvätkin mittaustekniikkaan. Kuten laitevertailussa huomattiin, mittaustuloksissa on mukana laitekohtaisia eroja. ELPI+ -laitteiden vertailussa huomattiin, että erot laitteiden välillä olivat LDSA-mittauksessa 0,5 - 7,1 % ja pinta-alan mittauksessa 1,8 - 8,7 %. Lisäksi ELPI+:n ja AE33:n vertailusta syntyy virhetä. Tämän suuruutta on kuitenkin huomattavasti ongelmallisempi määrittää, sillä laitteiden toimintaperiaatteet eroavat ja laitteiden vastetta pystytään vertailemaan vain massapitoisuuden avulla. Massapitoisuus on huomattavasti herkempi virhetekijöille kuin esimerkiksi kokonaispinta-alan pitoisuus. Laitekohtaisten virheiden lisäksi myös näytelinjaston häviöiden arvioiminen voi aiheuttaa virhettä työn tuloksessa. Tässä työssä häviöistä aiheutuvan virheen voi kuitenkin olettaa hyvin pieneksi, koska häviöt olivat merkittäviä vain alle 20 nm ja yli $1 \text{ }\mu\text{m}$ koossa, jolloin ne eivät vaikuta merkittävästi työn kannalta oleellisiin suureisiin. Kaikkiaan virhetekijöiden vaikutusten voidaan arvioida olevan melko pieniä työn tuloksissa.

7 YHTEENVETO

Vaikka pienhiukkasten tiedetään aiheuttavan ihmisille erilaisia terveyshaittoja ja ennen-aikaisia kuolemia, on syyt näiden taustalla vielä epäselviä. Pienhiukkasten terveysriskin arvioinnissa käytetään usein pienhiukkasten massapitoisuutta ($PM_{2.5}$), sillä sitä monitoroidaan laajasti eri kaupungeissa. $PM_{2.5}$ -pitoisuuden yhteyden hiukkasten terveysvaikutusten kanssa on kuitenkin havaittu vaihtelevan eri kaupungeissa, mikä viittaa siihen, että pelkästään $PM_{2.5}$ ei ole riittävän hyvä mittari arvioimaan hiukkasten aiheuttamaa terveysriskiä.

Erityisesti mustan hiilen massapitoisuuden (BC) on havaittu korreloivan negatiivisten terveysvaikutusten kanssa vahvasti. BC-pitoisuuden korrelaatio terveyshaittojen kanssa onkin voimakkaampi kuin esimerkiksi $PM_{2.5}$ -pitoisuuden vastaava. Tämä viittaa siihen, että mustan hiilen terveysvaikutuksia pitäisi arvioida massapitoisuuden lisäksi muilla tekijöillä. Tässä työssä mustan hiilen terveysvaikutuksia pyrittiin arvioimaan hiukkasten aiheuttaman keuhkocodeposituvan pinta-alan eli LDSA:n avulla. Taustalla on havainto, jonka mukaan mustan hiilen hiukkasten keskimääräinen koko ulkoilmassa on suunnilleen samalla kokoalueella kuin LDSA-kokojakauman huippukohta. Tällöin mustan hiilen hiukkaset voisivat kuljettaa niiden pinnalle tiivistyneet terveydelle haitalliset kaasumaiset yhdisteet tehokkaammin keuhkoihin kuin muut hiukkaset. Tämä voisi selittää mustan hiilen pitoisuuden ja negatiivisten terveysvaikutusten välistä yhteyttä.

Tässä työssä mustan hiilen vaikutusta ympäristöjen LDSA-pitoisuuksiin arvioitiin eri kaupunkiympäristöissä. Näitä ympäristöjä olivat kaupunkikeskustan katukuilu (Mäkelänkatu, Helsinki), vilkasliikenteinen moottoritie (Länsiväylä, Espoo) ja satamaympäristö (Länsisatama, Helsinki). Työn ulkoilmamittaukset suoritettiin pääkaupunkiseudulla elokuussa 2019. Työn mittauksissa LDSA-pitoisuutta mitattiin ELPI+ -laitteella ja mustan hiilen massapitoisuutta (BC) etalometri AE33:lla.

Työn tuloksissa havaittiin, että mustan hiilen päästöihin liittyvät tekijät voisivat selittää jopa yli kolmanneksen kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksista. Mustan hiilen keskimääräinen osuus eri ympäristöjen LDSA-pitoisuuksista oli Mäkelänkadulla 32,6 %, Länsiväylällä 36,0 % ja Länsisatamassa 40,6 %. Puolestaan BC-pitoisuuden osuus alle mikrometrin kokoisten hiukkasten massapitoisuudesta (PM_1) oli Mäkelänkadulla 14,3 %, Länsiväylällä 14,6 % ja Länsisatamassa 7,3 %. Tämä havainto osoittaa, että mustalla hiilellä on

huomattavasti suurempi rooli kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuuksissa kuin massapiitoisuuksissa. Tämä tulos voikin selittää, minkä takia BC-pitoisuus korreloi hiukkasten negatiivisten terveysvaikutusten kanssa voimakkaammin kuin kaikkien hiukkasten massapiitoisuus.

LDSA-pitoisuuden ja BC-pitoisuuden välisen yhteyden havaittiin myös vaihtelevan kaupunkiympäristön mukaan. Ajoneuvoliikenneympäristöissä Mäkelänskadulla ja Länsiväylällä sekä ajomittauksissa $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ BC-pitoisuuden arvioitiin aiheuttavan keskimäärin $7,5 - 9,0 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$ LDSA-pitoisuuden. Vastaavan lukeman havaittiin Länsisatamassa olevan $13,7 \mu\text{m}^2/\text{cm}^3$. Työssä havaittiin, että tämä ympäristöjen välinen eroavaisuus selittyisi päästöjen ikääntymisellä, joka vaikuttaisi enemmän satamassa kuin ajoneuvoliikenneympäristöissä. Tämä voisi johtua esimerkiksi laivojen käyttämistä polttoaineista. Lisäksi laivojen päästöt ovat mahdollisesti ehtineet ikääntyä ilmakehässä pidempään, sillä laivojen päästöt tapahtuvat kauempana kuin esimerkiksi ajoneuvoliikenteen päästöt, kun tarkastellaan altistuvaa ihmisjoukkoa kaupunkiympäristössä.

Työn tuloksissa epävarmuutta aiheuttavat muun muassa mittausmenetelmien rajoitteet. Esimerkiksi mustan hiilen kanssa samanaikaiset muut päästöt voivat vaikuttaa LDSA-pitoisuuksiin, jolloin työn tuloksissa voitaisiin yliarvioida mustan hiilen hiukkasten vaikutusta. Näiden muiden hiukkasten roolia ei voida kokonaan havaita työn mittausmenetelmillä, sillä näiden koostumusta ei voida tunnistaa. Työn tulosten johdonmukaisuus ja korrelaatioiden vahvuus kuitenkin viittaavat siihen, että muista hiukkasista johtuvat virheet olisivat minimaalisia.

Työn tuloksiin liittyy kuitenkin tulkinnanvaraisuutta. Tämä johtuu työssä käytetyistä käsitteistä, joille ei ole olemassa täysin tarkkaa määritelmää. Esimerkiksi voidaan ajatella, vastaako etalometrin havaitsema BC-pitoisuus tarkkaan mustan hiilen määritelmää. Lisäksi voidaan miettiä, mitä BC:n aiheuttamalla LDSA-pitoisuudella tarkalleen ottaen tarkoitetaan. Mustan hiilen vaikutus LDSA-pitoisuudessa on kuitenkin riippuvainen kaasumaisten yhdisteiden tiivistymisestä mustan hiilen hiukkasten pinnoille, jolloin yhteys BC-pitoisuuden ja LDSA:n välillä on riippuvainen ympäristön muista päästöistä. Jos esimerkiksi BC:n pitoisuus saataisiin puolitettua kaupunkiympäristöissä tulevina vuosina, putoaisiko myös LDSA:n pitoisuus tämän työn mukaisten korrelaatiokertoimien mukaisesti, vai olisiko muutos mahdollisesti pienempi? On vaikea arvioida, kuinka terveydelle haitallisten kaasumaisten yhdisteiden kulkeutuminen keuhkoihin voisi tässä tilanteessa muuttua. Vaikka työn käsitteisiin liittyy epävarmuutta, työn tulokset kuitenkin osoittavat, että mustan hiilen päästöjen vähentäminen voisi huomattavasti pienentää kaupunkiympäristöjen LDSA-pitoisuutta ja siten parantaa myös ihmisten terveyttä.

Työn mittaukset osoittavat, että LDSA on toimiva mittari kaupunkiympäristöjen ilmanlaadun monitorointiin. Esimerkiksi yleisesti käytetty $\text{PM}_{2.5}$ -pitoisuus ei ole tarkka mittari pienten alle 100 nm hiukkasten havaitsemiseen, vaikka niilläkin on työn tulosten perusteella

merkittävä vaikutus ympäristöjen LDSA-pitoisuuksiin. Hiukkasten lukumääräpitoisuus ei puolestaan ota kantaa hiukkasten kokoon, jolloin sitä on vaikea yhdistää hiukkasten terveysvaikutuksiin, jotka kuitenkin ovat jo keuhkodepositiotehokkuuden perusteella koosta riippuvia. Työn tulosten perusteella LDSA onkin sopiva mittari mittaamaan sekä tuoreiden että ikääntyneiden hiukkaspäästöjen merkitystä. Lisäksi LDSA-pitoisuus monitoroisi kaupunkien ilmanlaatua erityisesti hiukkasten terveysvaikutusten kannalta. Yleinen LDSA-pitoisuuden monitorointi eri kaupungeissa voisi siis antaa uutta tietoa hiukkasten terveyteen vaikuttavista tekijöistä. Vaihtoehtoisesti myös BC-pitoisuuden monitorointi kaupunkiympäristöissä olisi työn tulosten perusteella tärkeää.

Kuten todettua, työn mittaukset toteutettiin Suomen pääkaupunkiseudulla elokuussa 2019. On oletettavaa, että työhön liittyvät ilmiöt, kuten hiukkasten ikääntyminen, riippuvat muun muassa olosuhteista ja vuodenajasta. Työn tulosten kannalta olisikin mielenkiintoista saada vertailtavia tuloksia eri ympäristöistä myös eri vuodenaikoina. Lisäksi vastaavia mittauksia voisi suorittaa myös muissa kaupunkiympäristöissä, kuten esimerkiksi pientaloalueilla, joissa puunpoltto on merkittävä mustan hiilen päästölähde. Myös eri maiden kaupunkiympäristöjen vertailu voisi tuoda uutta mielenkiintoista tietoa. Tämän työn tulokset edustavat länsimaalaista kaupunkia, jossa keskimääräinen ilmanlaatu on hyvä ja esimerkiksi sekä autojen että laivojen päästöjen hallinta on hyvällä tasolla. On oletettavaa, että LDSA:n ja BC:n välinen yhteys voisi erota huomattavasti maasta ja maanosasta riippuen. Myös päästökerroinlaskennan soveltaminen BC:n ja LDSA:n pitoisuuksille eri kaupunkiympäristöissä voisi antaa uutta tietoa eri päästölähteiden terveysvaikutuksista.

LÄHTEET

- Aethalometer® Model AE33 User Manual* (maaliskuu 2019). Versio 1.57. Magee Scientific.
- Alanen, J., Isotalo, M., Kuittinen, N., Simonen, P., Martikainen, S., Kuuluvainen, H., Honkanen, M., Lehtoranta, K., Nyyssönen, S., Vesala, H., Timonen, H., Aurela, M., Keskinen, J. ja Rönkkö, T. (2020). Physical Characteristics of Particle Emissions from a Medium Speed Ship Engine Fueled with Natural Gas and Low-Sulfur Liquid Fuels. *Environmental Science and Technology* 54, 5376–5384. DOI: 10.1021/acs.est.9b06460.
- Brown, D. M., Wilson, M. R., MacNee, W., Stone, V. ja Donaldson, K. (2001). Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology and Applied Pharmacology* 175.3, 191–199. DOI: 10.1006/taap.2001.9240.
- Burnett, R., III, C. A. P., Ezzati, M., Olives, C., Lim, S. S., Mehta, S., Shin, H. H., Singh, G., Hubbell, B., Brauer, M., Anderson, H. R., Smith, K. R., Balmes, J. R., Bruce, N. G., Kan, H., Laden, F., Prüss-Ustün, A., Turner, M. C., Gapstur, S. M., Diver, W. R. ja Cohen, A. (2014). An integrated risk function for estimating the global burden of disease attributable to ambient fine particulate matter exposure. *Environmental Health Perspectives* 122.4, 397–403. DOI: 10.1289/ehp.1307049.
- Burtscher, H., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Cohn, P., Hüglin, C., Mohr, M., Matter, U., Nyeki, S., Schmatloch, V., Streit, N. ja Weingartner, E. (2001). Separation of volatile and non-volatile aerosol fractions by thermodesorption: instrumental development and applications. *Journal of Aerosol Science* 32.4, 427–442. DOI: 10.1016/S0021-8502(00)00089-6.
- Cape, J., Coyle, M. ja Dumitrean, P. (2012). The atmospheric lifetime of black carbon. *Atmospheric Environment* 59, 256–263. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.05.030.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P. ja Jimenez, J. L. (2004). Particle Morphology and Density Characterization by Combined Mobility and Aerodynamic Diameter Measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology* 38, 1185–1205. DOI: 10.1080/027868290903907.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. ja Speizer, F. E. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine* 329.24, 1753–1759. DOI: 10.1056/NEJM199312093292401.

- Drinovec, L., Mocnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A. ja Hansen, A. D. A. (2015). The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric Measurement Techniques* 8, 1965–1979. DOI: 10.5194/amt-8-1965-2015.
- Enroth, J., Saarikoski, S., Niemi, J., Kousa, A., Ježek, I., Močnik, G., Carbone, S., Kuuluvainen, H., Rönkkö, T., Hillamo, R. ja Pirjola, L. (2016). Chemical and physical characterization of traffic particles in four different highway environments in the Helsinki metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 5497–5512. DOI: 10.5194/acp-16-5497-2016.
- Fierz, M., Meier, D., Steigmeier, P. ja Burtscher, H. (2014). Aerosol measurement by induced currents. *Aerosol Science and Technology* 48.4, 350–357. DOI: 10.1080/02786826.2013.875981.
- Gemmer, M. ja Xiao, B. (2013). Air Quality Legislation and Standards in the European Union: Background, Status and Public Participation. *Advances in Climate Change Research* 4.1, 50–59. DOI: 10.3724/SP.J.1248.2013.050.
- Gentner, D. R., Jathar, S. H., Gordon, T. D., Bahreini, R., Day, D. A., El Haddad, I., Hayes, P. L., Pieber, S. M., Platt, S. M., Gouw, J. de, Goldstein, A. H., Harley, R. A., Jimenez, J. L., Prévôt, A. S. H. ja Robinson, A. L. (2017). Review of Urban Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline and Diesel Motor Vehicle Emissions. *Environmental Science & Technology* 51.3, 1074–1093. DOI: 10.1021/acs.est.6b04509.
- Hallquist, Å. M., Fridell, E., Westerlund, J. ja Hallquist, M. (2012). Onboard Measurements of Nanoparticles from a SCR-Equipped Marine Diesel Engine. *Environmental Science and Technology* 47.2, 773–780. DOI: 10.1021/es302712a.
- Helin, A., Niemi, J. V., Virkkula, A., Pirjola, L., Teinilä, K., Backman, J., Aurela, M., Saarikoski, S., Rönkkö, T., Asmi, E. ja Timonen, H. (2018). Characteristics and source apportionment of black carbon in the Helsinki metropolitan area, Finland. *Atmospheric Environment* 190, 87–98. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.07.022.
- Hennig, F., Quass, U., Hellack, B., Küpper, M., Kuhlbusch, T. A. J., Stafoggia, M. ja Hoffmann, B. (2018). Ultrafine and Fine Particle Number and Surface Area Concentrations and Daily Cause-Specific Mortality in the Ruhr Area, Germany, 2009–2014. *Environmental Health Perspectives* 126.2. DOI: 10.1289/EHP2054.
- Heusinkveld, H., Wahle, T., Campbell, A., Westerink, R., Tran, L., Johnston, H., Stone, V., R.Cassee, F. ja P.F.Schins, R. (2016). Neurodegenerative and neurological disorders by small inhaled particles. *NeuroToxicology* 113, 94–106. DOI: 10.1016/j.neuro.2016.07.007.
- Heyder, J. ja Gebhart, J. (1977). Gravitational Deposition of Particles From Laminar Aerosol Flow Through Inclined Circular Tubes. *Journal of Aerosol Science* 8, 289–295. DOI: 10.1016/0021-8502(77)90048-9.

- Hietikko, R., Kuuluvainen, H., Harrison, R. M., Portin, H., Timonen, H., Niemi, J. V. ja Rönkkö, T. (2018). Diurnal variation of nanocluster aerosol concentrations and emission factors in a street canyon. *Atmospheric Environment* 189, 98–106. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.06.031.
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology, properties, behaviour, and measurement of airborne particles*. John Wiley & Sons Inc.
- Hofmann, W. (2011). Modelling inhaled particle deposition in the human lung — A review. *Journal of Aerosol Science* 42.10, 693–724. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2011.05.007.
- Holman, J. P. (1972). *Heat transfer*. McGraw-Hill.
- HSY (2018). *Pysyvien mittausasemien kuvaukset*. URL: <http://vara.hsy.fi/hsy/fi/asukkaalle/ilmanlaatu/paakaupunkiseutu/sivut/default.html> (viitattu 26.05.2020).
- HSY ja Niemi, J. (huhtikuu 2019). *Tietoa Länsisataman ja Länsiväylän mittausasemista vuonna 2019*. Esitys.
- ICRP (1994). *Human respiratory tract model for radiological protection*. Vol. 66. 24.
- Intra, P. ja Tippayawong, N. (2011). An Overview of Unipolar Charger Developments for Nanoparticle Charging. *Aerosol and Air Quality Research* 11, 187–209. DOI: 10.4209/aaqr.2010.10.0082.
- Janssen, N., Hoek, G., Simic-Lawson, M., Fischer, P., Bree, L. van, Brink, H. ten, Keuken, M., Atkinson, R. W., Anderson, H. R., Brunekreef, B. ja Cassee, F. R. (2011). Black Carbon as an Additional Indicator of the Adverse Health Effects of Airborne Particles Compared with PM₁₀ and PM_{2.5}. *Environmental Health Perspectives* 119.12. DOI: 10.1289/ehp.1003369.
- Järvinen, A., Aitomaa, M., Rostedt, A., Keskinen, J. ja J.Yli-Ojanperä (2014). Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science* 69, 150–159. DOI: 10.1016/j.jaero-sci.2013.12.006.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L. et al. (2009). Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere. *Science* 326.5959, 1525–1529. DOI: 10.1126/science.1179518.
- Johansson, C., Norman, M. ja Gidhagen, L. (2007). Spatial & temporal variations of PM₁₀ and particle number concentrations in urban air. *Environmental Monitoring and Assessment* 127, 477–487. DOI: 10.1007/s10661-006-9296-4.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Dingenen, R. V., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J. et al. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053–1123. DOI: 1680-7324/acp/2005-5-1053.
- Karjalainen, P., Timonen, H., Saukko, E., Kuuluvainen, H., Saarikoski, S., Aakko-Saksa, P., Murtonen, T., Bloss, M., Dal Maso, M., Simonen, P., Ahlberg, E., Svenningsson,

- B., Brune, W. H., Hillamo, R., Keskinen, J. ja Rönkkö, T. (2016). Time-resolved characterization of primary particle emissions and secondary particle formation from a modern gasoline passenger car. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 8559–8570. DOI: 10.5194/acp-16-8559-2016.
- Keh, H. J. ja Ou, C. L. (2004). Thermophoresis of Aerosol Spheroids. *Aerosol Science and Technology* 38, 675–684. DOI: 10.1080/02786820490486006.
- Keskinen, J., Pietarinen, K. ja Lehtimäki, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of Aerosol Science* 23.4, 353–360. DOI: 10.1016/0021-8502(92)90004-F.
- Kirchstetter, T., Novakov, T. ja Hobbs, P. (2004). Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 109.21. DOI: 10.1029/2004JD004999.
- Korhonen, S., Loukkola, K. ja Portin, H. (2019). Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 2019 - Vuosiraportti. *Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä*. URL: <https://julkaisu.hsy.fi/ilmanlaatu-paakaupunkiseudulla-vuonna-2019-1.html>.
- Krzyzanowski, M., Kuna-Dibbert, B. ja Schneider, J. (2005). *Health effects of transport-related air pollution*. World Health Organization.
- Kumar, P., Robins, A., Vardoulakis, S. ja Britter, S. (2010). A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmospheric Environment* 44.39, 5035–5052. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.08.016.
- Kuuluvainen, H., Rönkkö, T., Järvinen, A., Saari, S., Karjalainen, P., Lähde, T., Pirjola, L., Niemi, J. V., Hillamo, R. ja Keskinen, J. (2016). Lung deposited surface area size distributions of particulate matter in different urban areas. *Atmospheric Environment* 136, 105–113. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.04.019.
- Lähde, T., Virtanen, A., Happonen, M., Söderström, C., Kytö, M. ja Keskinen, J. (2014). Heavy-duty, off-road diesel engine low-load particle number emissions and particle control. *Journal of the Air & Waste Management Association* 10, 1186–1194. DOI: 10.1080/10962247.2014.936985.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D. ja Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature* 525.7569, 367–371. DOI: 10.1038/nature15371.
- Lepistö, T., Kuuluvainen, H., Juuti, P., Järvinen, A., Arffman, A. ja Rönkkö, T. (2020). Measurement of the human respiratory tract deposited surface area of particles with an electrical low pressure impactor. *Aerosol Science and Technology*. DOI: 10.1080/02786826.2020.1745141.
- Li, X., Jin, L. ja Kan, H. (2019). Air pollution: a global problem needs local fixes. *Nature* 570, 437–439. DOI: 10.1038/d41586-019-01960-7.
- Liu, Z., Lu, X., Feng, J., Fan, Q., Zhang, Y. ja Yang, X. (2017). Influence of Ship Emissions on Urban Air Quality: A Comprehensive Study Using Highly Time-Resolved Onli-

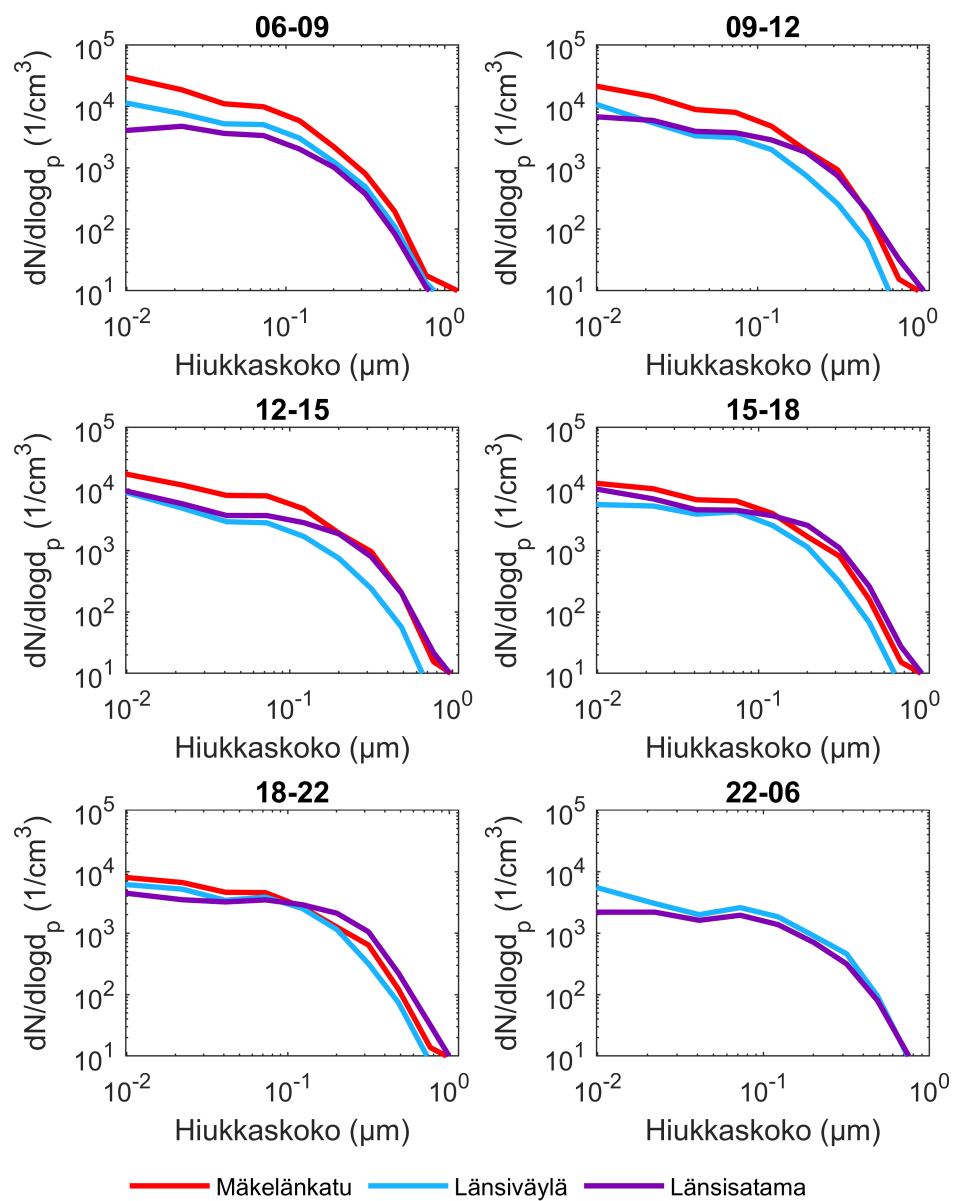
- ne Measurements and Numerical Simulation in Shanghai. *Environmental Science and Technology* 51, 202–211. DOI: 10.1021/acs.est.6b03834.
- Lovett, C., Baasiri, M., Atwi, K., Sowlat, M. H., Shirmohammadi, F., Shihadeh, A. L. ja Sioutas, C. (2019). Comparison of the oxidative potential of primary (POA) and secondary (SOA) organic aerosols derived from α -pinene and gasoline engine exhaust precursors [version 2; peer review: 2 approved]. *F1000Research* 7.1031. DOI: 10.12688/f1000research.15445.2.
- Maher, B. A., Ahmed, I. A. M., Karloukovski, V., MacLaren, D. A., Foulds, P. G., Allsop, D., Mann, D. M. A., Torres-Jardón, R. ja Calderon-Garciduenas, L. (2016). Magnetite pollution nanoparticles in the human brain. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)* 113.39, 10797–10801. DOI: 10.1073/pnas.1605941113.
- Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D. ja Pui, D. Y. H. (2000). Performance evaluation of the electrical low pressure impactor (ELPI). *Journal of Aerosol Science* 31.2, 249–261. DOI: 10.1016/S0021-8502(99)00052-X.
- Meister, K., Johansson, C. ja Forsberg, B. (2012). Estimated short-term effects of coarse particles on daily mortality in Stockholm, Sweden. *Environmental Health Perspectives* 120.3, 431–436. DOI: 10.1289/ehp.1103995.
- Mönkkönen, P., Koponen, I. K., Lehtinen, K. E. J., Hämeri, K., Uma, R. ja Kulmala, M. (2005). Measurements in a highly polluted Asian mega city: observations of aerosol number size distribution, modal parameters and nucleation events. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5.1, 57–66. DOI: 10.5194/acp-5-57-2005.
- Ntziachristos, L., Saukko, E., Lehtoranta, K., Rönkkö, T., Timonen, H., a, P. S., Karjalainen, P. ja Keskinen, J. (2016). Particle emissions characterization from a medium-speed marine diesel engine with two fuels at different sampling conditions. *Fuel* 186, 456–465. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.08.091.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E. ja Oberdörster, J. (2005). Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environmental Health Perspectives* 113.7, 823–839. DOI: 10.1289/ehp.7339.
- Park, K., Cao, F., Kittelson, D. B. ja McMurry, P. H. (2003). Relationship between Particle Mass and Mobility for Diesel Exhaust Particles. *Environmental Science and Technology* 37.3, 577–583. DOI: 10.1021/es025960v.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A. ja Zhang, X.-Y. (2013). Recommendations for reporting “black carbon” measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 8365–8379. DOI: 10.5194/acp-13-8365-2013.
- Pirjola, L., Niemi, J. V., Saarikoski, S., Aurela, M., Enroth, J., Carbone, S., Saarnio, K., Kuuluvainen, H., Kousa, A., Rönkkö, T. ja Hillamo, R. (2017). Physical and chemical characterization of urban winter-time aerosols by mobile measurements in Helsinki,

- Finland. *Atmospheric Environment* 158, 60–75. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2017.03.028.
- Pirjola, L., Pajunoja, A., Walden, J., Jalkanen, J.-P., Rönkkö, T., Kousa, A. ja Koskentalo, T. (2014). Mobile measurements of ship emissions in two harbour areas in Finland. *Atmospheric Measurement Techniques* 7, 149–161. DOI: 10.5194/amt-7-149-2014.
- Pui, D. Y. H., Romay-Novas, F. ja Liu, B. Y. H. (1987). Experimental Study of Particle Deposition in Bends of Circular Cross Section. *Aerosol Science and Technology* 7.3, 301–315. DOI: 10.1080/02786828708959166.
- Puisney, P., Oikonomou, E. K., Nowak, S., Chevillot, A., Casale, S., Baeza-Squiban, A. ja Berret, J.-F. (2018). Brake wear (nano)particle characterization and toxicity on airway epithelial cells in vitro. *Environmental Science: Nano* 5.4, 1036–1044. DOI: 10.1039/C7EN00825B.
- Raaschou-Nielsen, O., Andersen, Z. J., Beelen, R., Samoli, E., Stafoggia, M., Weinmayr, G., Hoffmann, B., Fischer, P., Nieuwenhuijsen, M. J., Brunekreef, B. et al. (2013). Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). *The Lancet Oncology* 14.9, 813–822. DOI: 10.1016/S1470-2045(13)70279-1.
- Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J., Pirjola, L., Timonen, H., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., A.Rostedt, Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Kousa, A. ja Maso, M. D. (2017). Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)* 114.29, 7549–7554. DOI: 10.1073/pnas.1700830114.
- Rönkkö, T., Lähde, T., Heikkilä, J., Pirjola, L., Bauschke, U., Arnold, F., Schlager, H., Rothe, D., Yli-Ojanpera, J. ja Keskinen, J. (2013). Effects of Gaseous Sulphuric Acid on Diesel Exhaust Nanoparticle Formation and Characteristics. *Environmental Science and Technology* 47, 11882–11889. DOI: 10.1021/es402354y.
- Rönkkö, T. ja Timonen, H. (2019). Overview of Sources and Characteristics of Nanoparticles in Urban Traffic-Influenced Areas. *Journal of Alzheimer's Disease* 72, 15–28. DOI: 10.3233/JAD-190170.
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Kannosto, J., Keskinen, J., Lappi, M. ja Pirjola, L. (2007). Nucleation Mode Particles with a Nonvolatile Core in the Exhaust of a Heavy Duty Diesel Vehicle. *Environmental Science & Technology* 41, 6384–6389. DOI: 10.1021/es0705339.
- Saffari, A., Daher, N., Shafer, M. M., Schauer, J. J. ja Sioutas, C. (2014). Global Perspective on the Oxidative Potential of Airborne Particulate Matter: A Synthesis of Research Findings. *Environmental Science and Technology* 48.13, 7576–7583. DOI: doi.org/10.1021/es500937x.
- Schnaiter, M., Gimmler, M., Llamas, I., Linke, C., Jäger, C. ja Mutschke, H. (2006). Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane

- combustion. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6.16, 2981–2990. DOI: 10.5194/acp-13-8365-2013.
- Schwendiman, L., Stegen, G. ja Glissmeyer, J. (1975). Methods and aids for assessing particle losses in sampling lines.
- Seong, H., Choi, S. ja Lee, K. (2014). Examination of nanoparticles from gasoline direct-injection (GDI) engines using transmission electron microscopy (TEM). *International Journal of Automotive Technology* 15.2, 175–181. DOI: 10.1007/s12239-014-0019-5.
- Singh, V., Ravindra, K., Sahu, L. ja Sokhi, R. (2018). Trends of atmospheric black carbon concentration over the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 178, 148–157. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2018.01.030.
- THL (19. syyskuuta 2019). *Pienhiukkasten vaikutusmekanismit*. URL: <https://thl.fi/fi/web/ymparistoterveys/ilmansaasteet> (viitattu 20.05.2020).
- Timonen, H., Karjalainen, P., Aalto, P., Saarikoski, S., Mylläri, F., Karvosenoja, N., Jalava, P., Asmi, E., Aakko-Saksa, P., Saukkonen, N. et al. (2019). Adaptation of Black Carbon Footprint Concept Would Accelerate Mitigation of Global Warming. *Environmental Science and Technology* 53.21, 12153–12155. DOI: 10.1021/acs.est.9b05586.
- Todea, A. M., Beckmann, S., Kaminski, H. ja Asbach, C. (2015). Accuracy of electrical aerosol sensors measuring lung deposited surface area concentrations. *Journal of Aerosol Science* 89, 96–109. DOI: 10.1016/j.jaerosci.2015.07.003.
- Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlieger, I. de ja Aardenne, J. (2014). Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe. *Atmospheric Environment* 90, 96–105. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.03.046.
- von der Weiden, S.-L., Drewnick, F. ja Borrmann, S. (2009). Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems. *Aerosol Measurement Techniques* 2, 479–494. DOI: 10.5194/amt-2-479-2009.
- Wehner, B., Philippin, S., Wiedensohler, A., Scheer, V. ja Vogt, R. (2004). Variability of non-volatile fractions of atmospheric aerosol particles with traffic influence. *Atmospheric Environment* 38.36, 6081–6090. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.08.015.
- Willeke, K. ja Baron, P. A. (2005). *Aerosol measurement : principles, techniques, and applications*. Van Nostrand Reinhold.
- Zhang, R., Khalizov, A. F., Pagels, J., Zhang, D., Xue, H. ja McMurry, P. H. (2008). Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS)* 105.30, 10291–10296. DOI: 10.1073/pnas.0804860105.
- Zhu, Y., Hinds, W. C., Kim, S. ja Sioutas, C. (2002). Concentration and Size Distribution of Ultrafine Particles Near a Major Highway. *Journal of the Air & Waste Management Association* 52.9, 1032–1042. DOI: 10.1080/10473289.2002.10470842.

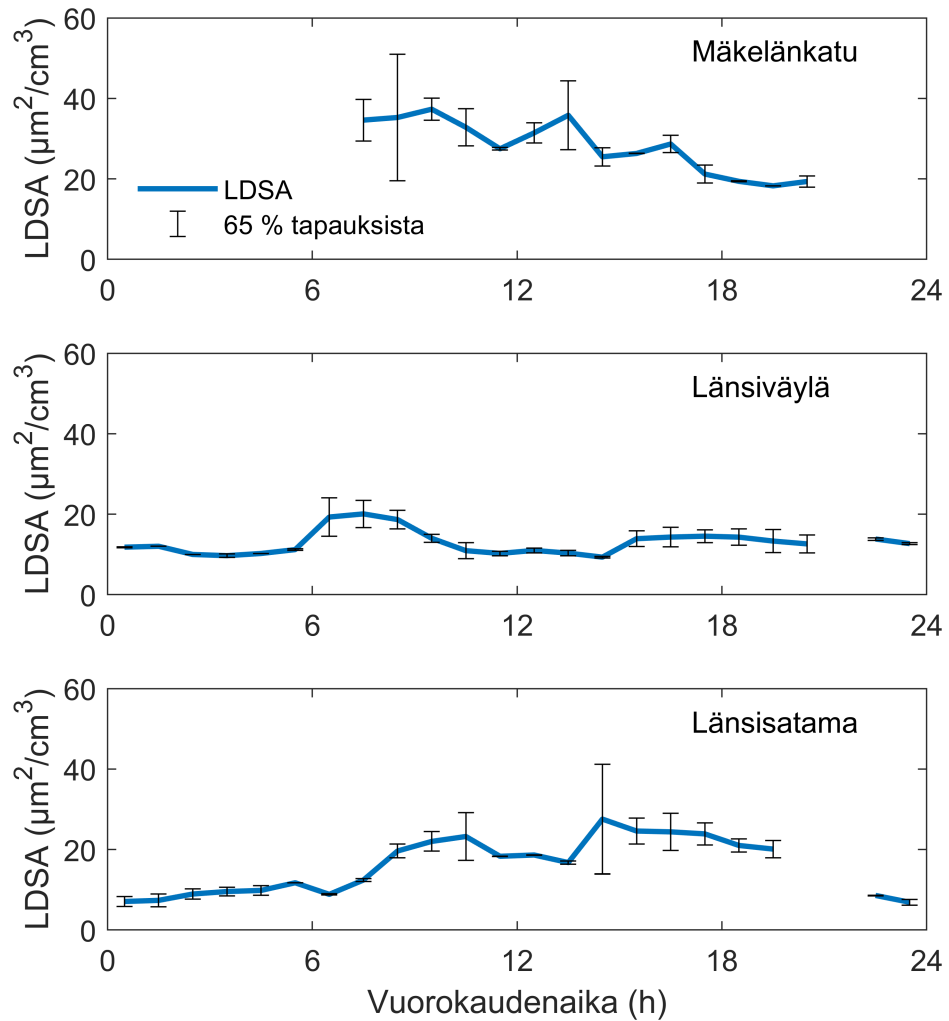
A STATIONÄÄRIMITTAUKSET

Ympäristön hiukkasten lukumääräkokojakaumat



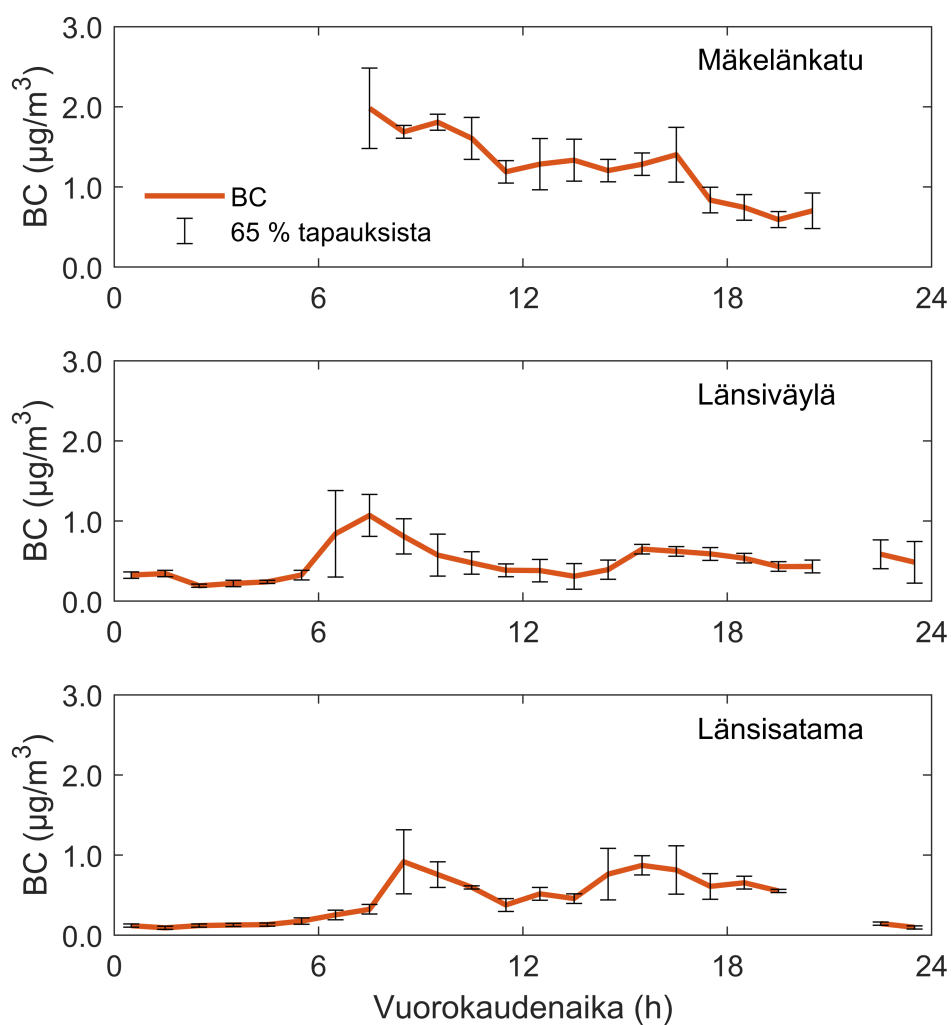
Kuva A.1. Ympäristön hiukkasten lukumääräkokojakaumat mittausympäristöissä eri vuorokaudenaikoina.

LDSA-pitoisuuksien tuntikeskiarvojen vaihteluvälit



Kuva A.2. LDSA-pitoisuuksien tuntikeskiarvot stationäärimittauksissa. Lisäksi kuvassa on esitetty rajat, joiden sisällä on 65% mittaustuloksista. Tiettyjen tuntien suuret vaihteluvälit johtuivat mittausvuorokausien eroavaisuuksista.

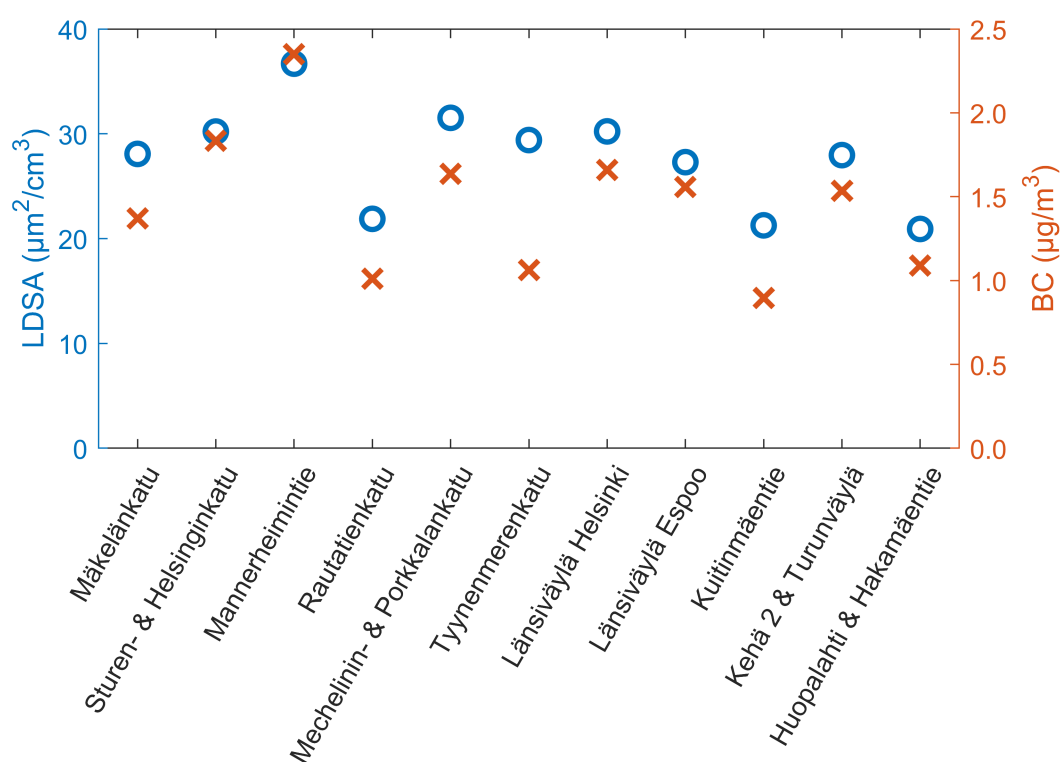
BC-pitoisuuksien tuntikeskiarvojen vaihteluvälit



Kuva A.3. BC-pitoisuuksien tuntikeskiarvot stationäärimittauksissa. Lisäksi kuvassa on esitetty rajat, joiden sisällä on 65% mittaustuloksista. Tiettyjen tuntien suuret vaihteluvälit johtuivat mittausvuorokausien eroavaisuuksista.

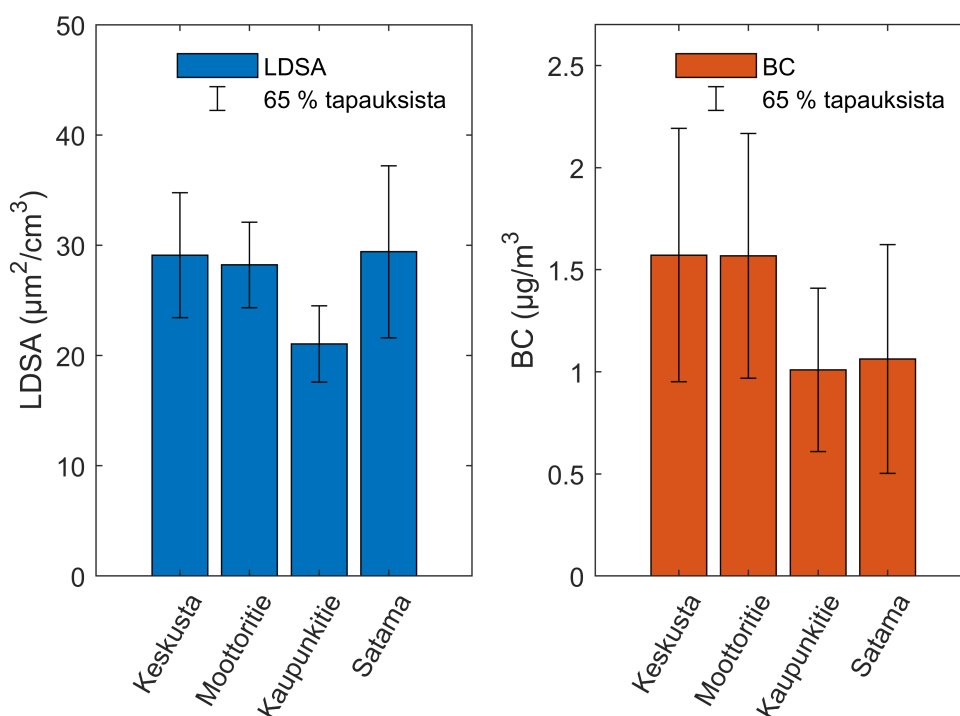
B AJOMITTAUKSET

Yksittäisten osuuksien tulokset



Kuva B.1. Ajomittausten keskimääräiset BC- ja LDSA-pitoisuudet kaikilla reitin osuuksilla.

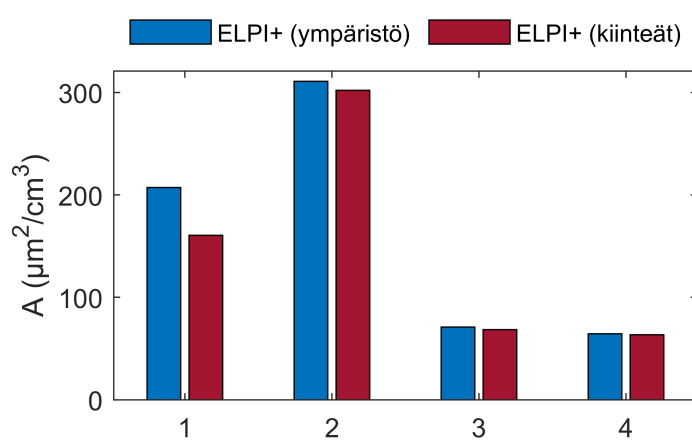
LDSA- ja BC-pitoisuuksien vaihteluvälit ajomittauksissa



Kuva B.2. Luokiteltujen alueiden keskimääräiset LDSA- ja BC-pitoisuudet ajomittauksissa. Lisäksi kuvassa on esitetty rajat, joiden sisällä on 65% mittaustuloksista. Stationäärimittauksiin verrattuna ajomittausten suuremmat vaihteluvälit johtuvat esimerkiksi lyhyemmästä keskiarvoistuksesta (20 sekuntia), mikä aiheuttaa varsinkin AE33:lla mitattuihin BC-pitoisuuksiin kohinaa. Lisäksi luokitellut alueet sisälsivät liikennemääriltään erilaisia teitä, mikä mahdollisesti lisää mittaustulosten hajontaa.

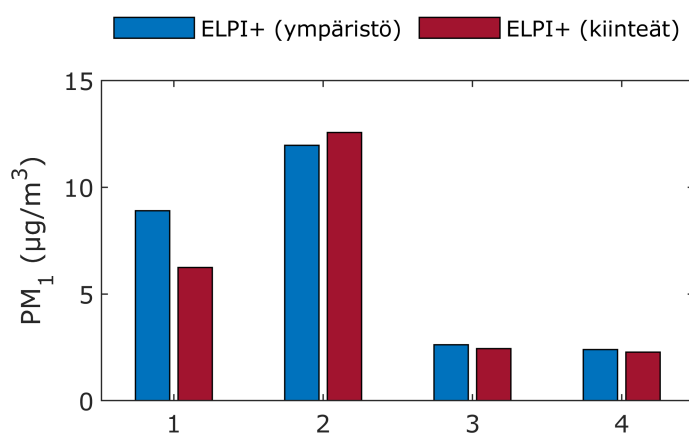
C ELPI+ -LAITTEIDEN VERTAILU

Kokonaispinta-alan vertailu



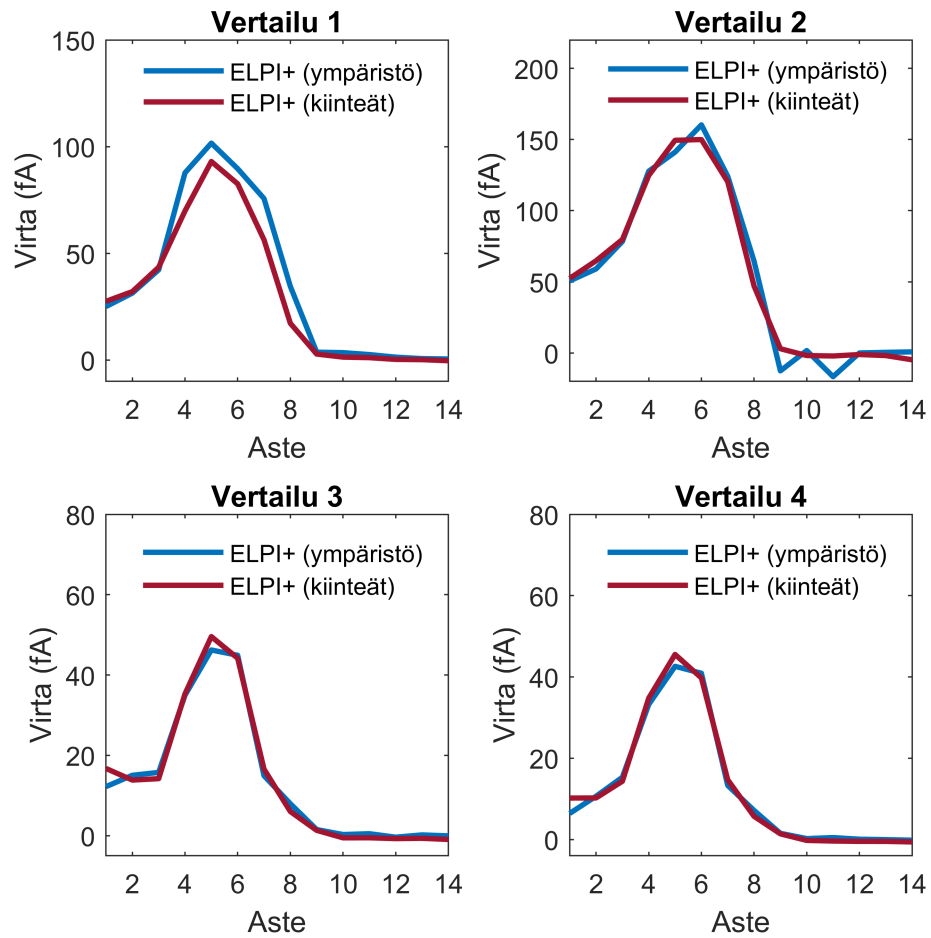
Kuva C.1. Vertailumittauksissa ELPI+ -laitteilla mitatut kokonaispinta-alan pitoisuudet.

Massapitoisuuden vertailu



Kuva C.2. Vertailumittauksissa ELPI+ -laitteilla mitatut PM_{10} -massapitoisuudet.

Asteiden vertailu



Kuva C.3. Vertailumittauksissa ELPI+ -laitteilla mitatut asteiden keskimääräiset virrat.

D KUVIA TYÖN ULKOILMAMITTAUKSISTA



Kuva D.1. ATMo-Lab -mittausauto (ja diplomityön tekijä) Mäkelänskadulla työn ulkoilmamittausten aikana (Kuva: Henna Lintusaari).



Kuva D.2. Mittauksia Länsiväylän vieressä (Kuva: Henna Lintusaari).



Kuva D.3. HSY:n mittauskoppi Länsisatamassa. Työn mittauksen aikana mittausauto oli kopin vieressä.



Kuva D.4. Satama-alueen mittauksia Hernesaaren puolella (Kuva: Niina Kuittinen).